

André Angermann

**Nasschemische Herstellung und Eigenschaften
verlustarmer Mangan-Zink-Ferrite für
Hochfrequenzanwendungen**

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

Band 1

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Nasschemische Herstellung und Eigenschaften verlustarmer Mangan-Zink-Ferrite für Hochfrequenzanwendungen

Von André Angermann



Universitätsverlag Ilmenau
2009

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 23. Dezember 2008

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. Christian Knedlik
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
(Technische Universität Ilmenau)

3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jörg Töpfer
(Fachhochschule Jena)

Tag der Verteidigung: 30. März 2009

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-939473-53-4 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2009000098

Vorwort

Das Projekt *fanimat nano shape* und damit auch diese Arbeit wurden dankenswerterweise vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und finanziell unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. em. Dr. Dr. Ch. Knedlik für den Zuspruch zur Betreuung dieser Arbeit seitens der TU Ilmenau. Ohne die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die rege und engagierte Unterstützung wäre die Anfertigung dieser Arbeit unmöglich gewesen.

Für die interessante Aufgabenstellung, die Übernahme des Zweitgutachtens und das engagierte Begleiten der Dissertation als Projektleiter danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. J. Töpfer. Seine sorgfällige Unterstützung in wissenschaftlichen sowie projekttechnischen Fragen und die wertvollen Anregungen trugen maßgeblich zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit bei.

Für die Anfertigung des Drittgutachtens und die wertvolle Hilfestellung bin ich Frau Prof. Dr. Edda Rädlein sehr dankbar.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich vielmals bei Prof. Dr. Peter Kurtz (Dekan der Fakultät Maschinenbau an der TU Ilmenau) bedanken. Erst durch die Zulassung zum Eignungsfeststellungsverfahren ist eine Promotion an der TU Ilmenau möglich gewesen.

Für die sehr erfolgreiche Zusammenarbeit danke ich dem Projektpartner TriDelta GmbH, GB Weichferrite. Insbesondere dem Entwicklungsleiter Herrn Dr. S. Gablenz und Herrn Dipl.-Ing. D. Andratschke sei gedankt für die kooperative und hilfreiche Zusammenarbeit als auch für die Messungen

der Verlustleistung und Permeabilität.

Nicht versäumen möchte ich, mich bei der Firma ESA Eidam & Seiferling Analytik GmbH in Hermsdorf für die chemischen Analysen zu bedanken.

Ein sehr herzlicher Dank gilt Frau Dipl.-Ing. (FH) M. Friedrich (FH Jena), Herrn Dipl.-Ing. (FH) H.-J. Hempel (FSU Jena) und Herrn Dr. Th. Kups (TU Ilmenau), die für die Anfertigung der zahlreichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen Verantwortung trugen. Ein weiteres Dankeschön möchte ich der AG Becker (TU Braunschweig) für die mössbauerspektroskopischen Untersuchungen, aussprechen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen von der Arbeitsgruppe Keramik an der FH Jena Frau Dipl.-Chem. J. Mürbe, Frau Dr. S. Kracunovska, Frau Dipl.-Miner. D. Seifert, Frau Dr. A. Rechtenbach und Herrn Dr. S. Römhild sowie dem gesamten Mitarbeiterstamm des FB SciTec möchte ich für die kollegiale Aufnahme sowie den wissenschaftlich und privat angenehmen Aufenthalt danken. Ohne ihr Wissen, ohne ihre Ideen und ihre Kritik wäre meine Forschungsarbeit nie soweit gekommen. Frau Dr. S. Voigt danke ich für ihre klaglose sowie zeitopfernde Bereitschaft und Hilfe diese Arbeit Korrektur zu lesen.

Auch geht mein Dank an meine Mutter und Großmutter, die mich in allen Lebenslagen seelisch, moralisch aber auch finanziell unterstützt haben. Meiner Freundin danke ich ebenfalls von ganzem Herzen, da sie mich stets bestärkt hat, auch wenn ich an mir gezweifelt habe. Abschließend möchte ich mich bei allen Freunden und Bekannten für ihre großartige Hilfe der letzten Jahre bedanken, was wesentlich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen hat.

Kurzfassung

Im Zuge des Miniaturisierungstrends elektronischer Bauelemente sind höhere Arbeitsfrequenzen gefordert, wobei die Bauteile das gleiche Niveau der Energieübertragung besitzen sollen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, werden neue MnZn-Ferritmaterialien mit geringer Verlustleistung bei hohen Arbeitsfrequenzen benötigt. MnZn-Ferrite sind weichmagnetische Materialien, die zur verlustarmen Leistungsübertragung, z.B. in den Schaltungsnetzteilen (SMPS) eingesetzt werden. Es gibt drei Beiträge zum Gesamtleistungsabfall; Hysteres- (P_H), Wirbelstrom- (P_E) und Restverluste (P_R), wobei P_E und P_R die vorherrschenden Verlustbeiträge bei hohen Arbeitsfrequenzen (> 500 kHz) sind.

Eine homogenes und dichtes Mikrogefüge mit kleiner Korngröße und isolierenden Korngrenzen ist eine Vorbedingung für die Reduzierung von Verlusten. In dieser Arbeit wird das Potenzial von MnZn-Ferritnanopulvern für die Herstellung verlustleistungsarmer Ferrite erforscht. Nanoskalige Ferritpulver wurden durch verschiedene nasschemische Synthesemethoden präpariert: Oxalat-, Hydroxid- und Karbonatfällung, Sol-Gel Methode, Microemulsionmethode sowie Polyolsynthese.

Die synthetisierten Pulver wurden durch XRD, Partikelgrößenmess- und verschiedene Mikroskopiemethoden charakterisiert. Dabei konnte herausgefunden werden, dass die Oxalatfällung, in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperaturen von $300 - 750^\circ\text{C}$, zu Oxidpulvern mit der Teilchengröße zwischen $10 - 1000$ nm führt.

MnZn-Ferrite, bestehend aus 35 Mol% MnO, 11.9 Mol% ZnO, 53.1 Mol% Fe₂O₃, wurde durch Oxalatfällung hergestellt und unter definierten Sauerstoffpartialdruckbedingungen gesintert. Der Einfluss von Dotierungen (CaO, SiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, V₂O₅, SnO₂, TiO₂) auf die Verdichtung, Gefüge- und Korngreneigenschaften wurde untersucht. Es wird gezeigt, dass durch die Auswahl von optimierten Dotierungskonzentrationen und einem angepassten Sinterregime die Produktion von MnZn-Ferritkeramiken mit homogener Gefügestruktur und hochohmigen Korngrenzen, bei niedrigen Sintertemperaturen realisiert werden ($T_s \leq 1150^\circ\text{C}$) können.

MnZn-Ferrite mit geringen Gesamtverlustleistungen von 60 mW/cm³ (500 kHz, 50 mT, 80°C) und 55 mW/cm³ (1000 kHz, 25 mT, 80°C) wurden aus nanoskaligen Ferritpulvern generiert.

Abstract

Because of the trend of miniaturization of electronic components higher operating frequencies are required for the same transferred power level. To meet this demand new MnZn ferrite materials are needed with low loss power at high working frequencies. MnZn ferrites are soft magnetic materials used for low loss power applications, e.g. in switch mode power supplies (SMPS). There are three contributions to the total power loss; hysteresis (P_H), eddy current (P_E) and residual losses (P_R), whereas P_E and P_R are the dominating loss contributions at high frequencies (≥ 500 kHz).

A homogeneous and dense microstructure with small grain size and insulating grain boundaries is a prerequisite for the miniaturization of losses. In this work, the potential of MnZn ferrite nanopowders for the fabrication of low loss power ferrites is explored. Nanoscale ferrite powders were prepared by various wet chemical methods: oxalate, hydroxide and carbonate precipitation, sol-gel method, microemulsion method as well as polyol synthesis.

The obtained powders were characterised by XRD, particle size measurements and different microscopy measurements. It was found that the oxalate route leads to oxide powders with the particle size between 10 – 1000 nm for calcination temperatures of 300 - 750°C, respectively.

MnZn ferrites, consisting of 35 Mol% MnO, 11,9 Mol% ZnO, 53,1 Mol% Fe₂O₃, were prepared by oxalate precipitation and sintered under defined oxygen partial pressure conditions. The influence of dopants (CaO, SiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, V₂O₅, SnO₂, TiO₂) on the densification, microstructure and grain boundary characteristics was examined. It is shown, that with optimum dopant concentrations and adapted sintering regimes the production of MnZn ferrite ceramics with homogeneous microstructure and resistive grain boundaries can be realized at low sintering temperatures ($T_s \leq 1150$ °C).

MnZn ferrite materials with low total power loss of 60 mW/cm³ (500 kHz, 50 mT, 80°C) and 55 mW/cm³ (1000 kHz, 25 mT, 80°C) were prepared from nanoscale ferrite powder.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kapitel 1 Einleitung und Zielstellung	1
Kapitel 2 Physikalische Grundlagen	9
2.1 Grundlagen der Weichferrite	9
2.1.1 Kristallstruktur und Magnetismus	9
2.1.2 Kristallanisotropie	15
2.1.3 Magnetostriktion	18
2.1.4 Magnetisierungsmechanismus von Ferritwerkstoffen	19
2.1.5 Ummagnetisierungsverluste	24
2.2 Gefügebildung und Mikrostruktur	29
2.2.1 Sinterstadien und Sinterprozess des Festphasensintern	29
2.2.2 Sinterstadien und Sinterprozess des Flüssigphasensinterns	30
2.2.3 Gefügedesign und Mikrostrukturmodellierung	34
2.2.4 Wirkungsweise von Dotierungen und Additivsystemen	35
Kapitel 3 Stand der Wissenschaft und Technik der MnZn-Ferrite	37
3.1 Anwendungsgebiete verlustarmer MnZn-Ferrite	37
3.2 Bruttozusammensetzung von MnZn-Ferriten	38
3.3 Verfahren zur Herstellung von MnZn-Ferritpulvern	40
3.4 Einfluss oxidischer Additivsysteme	44
3.5 Sinterprozess und Defektstruktur	48
Kapitel 4 Experimentelle Methoden	53
4.1 Charakterisierung der Pulvereigenschaften	53
4.1.1 Röntgendiffraktometrie	53
4.1.2 Thermische Analyse	55
4.1.3 Lasergranulometrie	56
4.1.4 Spezifische Oberflächenbestimmung	58
4.1.5 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie	60
4.1.6 Chemische Analyse (ICP-OES)	62
4.1.7 Titration des Fe^{2+} -Gehaltes	64
4.2 Charakterisierung der Keramikeigenschaften	65
4.2.1 Bestimmung der Dichte	65
4.2.2 Lichtmikroskopische Gefügeuntersuchungen	66

	Seite
4.3 Messung der magnetischen Eigenschaften.....	68
4.3.1 Bestimmung der Anfangspermeabilität.....	68
4.3.2 Messung der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität.....	69
4.3.3 Bestimmung der Gesamtverlustleistung.....	70
4.3.4 Messung der Sättigungsmagnetisierung.....	71
4.3.5 Mössbauerspektroskopie.....	73
4.4 Nasschemische Herstellung von MnZn-Ferritkeramiken.....	75
4.4.1 Ausgangsstoffe.....	75
4.4.2 Nasschemische Pulversynthesemethoden.....	78
4.4.3 Kalzinierungsprozess.....	83
4.4.4 Dessagglomeration / Homogenisierung.....	83
4.4.5 Granulierung.....	84
4.4.6 Trockenpressen.....	84
4.4.7 Sintern von MnZn-Ferriten und Sintertechnik.....	85
Kapitel 5 Ergebnisse und Diskussion	89
5.1 Nasschemische Synthesemethoden.....	89
5.1.1 Oxalatmischfällung.....	89
5.1.2 Sol-Gel Verfahren.....	94
5.1.3 Hydroxidfällung.....	99
5.1.4 Mikroemulsion.....	103
5.1.5 Karbonatmischfällung.....	107
5.1.6 Hydrolyse aus Polyolen.....	112
5.2 Vergleichende Bewertung der Syntheseverfahren.....	116
5.3 Eigenschaften kalzinierter Ferritpulver.....	119
5.3.1 Charakterisierung des metastabilen Defektspinellferrits.....	119
5.3.2 Phasenumwandlung nanoskaliger MnZn-Ferritpulver.....	126
5.4 Aufbereitung und Kompaktierung.....	132
5.4.1 Desagglomeration.....	132
5.4.2 Trockenpressen.....	135
5.5 Sinterung undotierter MnZn-Ferritkernen.....	137
5.6 Zusatz von Basisdotierungen CaO und SiO ₂	142
5.6.1 Variation der Konzentration der Basisdotierungen.....	142
5.6.2 Optimierung der Sinterung basisdotierter MnZn-Ferritkerne.....	145

	Seite
5.6.2.1 Einfluss der Gründichte.....	145
5.6.2.2 Einfluss der Sintertemperatur.....	148
5.6.2.3 Einfluss der Atmosphärenparameter.....	151
5.6.2.4 Einfluss der isothermen Haltezeit.....	159
5.7 Zusatzdotierungen.....	162
5.7.1 Einzeldotierungen.....	162
5.7.2 Mischdotierungen.....	171
5.8 Transmissionselektronenmikroskopische Gefügeanalyse.....	179
5.9 Analyse der Leistungsverluste.....	187
Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick	193
Kapitel 7 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	199
Kapitel 8 Literaturverzeichnis	203
Anhang	223
Thesen zur Dissertation	227

1. Einleitung und Zielstellung

Ferrite mit weichmagnetischen Eigenschaften sind Mischoxide der allgemeinen Form MeFe_2O_4 mit Fe^{3+} -Ionen als kationischer Hauptkomponente, die im Gittertyp des Spinellgitters AB_2O_4 kristallisieren. Aus diesen ferrimagnetischen Materialien werden elektronische Bauelemente seit mehr als 50 Jahren hergestellt. Während dieser Zeit näherten sich Werkstoffeigenschaften kommerzieller Ferritmaterialien zunehmend theoretischen Werten an [Sugimoto 1999]. Erste praktische Bedeutung erlangten Ferritwerkstoffe durch Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten von KATO und TAKEI [Kato 1933] in Japan sowie SNOEK [Snoek 1947] in den Niederlanden. Grundlegende Verständnisfragen zum Magnetismus von Oxiden des Spinelltyps wurden von NÉEL entwickelt [Néel 1948].

Industrieelektronische Bauteile aus weichferritischen Werkstoffen werden vorrangig in den Anwendungsfeldern der Hochfrequenztechnik eingesetzt. Die Elektronikindustrie fordert trotz dieser langjährig gewachsenen Anwendungsbereiche stetig Weiterentwicklungen der Werkstoffe, um Kundenanforderungen gerecht zu werden. Ferritwerkstoffe besitzen dieses Potential [Michalowsky 2003].

Das System der Mangan-Zink-Ferrite (MnZn -Ferrite) als Träger weichmagnetischer Eigenschaften spielt seit Beginn der Ferritentwicklung eine führende Rolle. Das hohe magnetische Moment dieser Werkstoffgruppe zeigt ein starkes Applikationspotential. Dies wiederum fordert ein ungebrochenes, akademisches Interesse an Verbesserung und Optimierung dieses Werkstoffsystems [Michalowsky 2000].

Die Einsatzmöglichkeiten der MnZn-Ferrite im Bereich der Hochfrequenztechnik sind vielfältig. In Abhängigkeit von der Anfangspermeabilität werden prinzipiell zwei Untergruppen unterschieden. Einerseits sind das MnZn-Ferrite mit mittleren und hohen Anfangspermeabilitäten ($\mu_i = 4000 - 20000$), die zur Entstörung und Signalübertragung bei Arbeitsfrequenzen (f_{max}) bis 30 MHz zum Einsatz kommen. Andererseits gibt es eine zweite Gruppe von Ferriten mit niedrigen Anfangspermeabilitäten ($\mu_i = 900 - 2500$), die trotz Anstieg der Arbeitsfrequenz gleichbleibende bzw. fallende Gesamtverluste aufzeigen [Dreikorn 2005]. Diese werden als Leistungsferrite bezeichnet. Sie dienen der Leistungsübertragung in einem anwendungstypischen Frequenzbereich von 10 kHz bis 1 MHz. Werkstoffzusammensetzungen mit derartigen Charakteristika werden im quasiternären System MnO-ZnO-Fe₂O₃ wie folgt quantifiziert: 53 - 54 Mol% Fe₂O₃, 9 - 15 Mol% ZnO, 32 - 37 Mol% MnO [Nauber 1984].

Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung, das heißt Verringerung der Größe und des Gewichtes von Bauteilen und Bauteilgruppen, konzentrieren sich internationale Entwicklungen auf die Anpassung der MnZn-Ferritwerkstoffe. Die Anwendung von miniaturisierten Elektronikkomponenten, z.B. in Laptop- und Handynetzteilen, belegen diesen Trend. Ein spezielles Einsatzfeld sind switch mode power supplies (SMPS), die Gegenstand weltweiter Entwicklungsbestrebungen sind [Stoppels 1996]. In diesen so genannten Spannungswandlern werden MnZn-Ferritbauteile als Transformatorenkomponenten eingesetzt. Die Anwendung dieser Bauteile zielt auf eine Erhöhung der Arbeitsfrequenz. Durch die Komponenten-

miniaturisierung verringert sich das Produkt aus Windungszahl (N) und Querschnittsfläche (A). Dies fordert wiederum bei gleichbleibender Übertragungsleistung (P_U) eine Erhöhung des Produktes aus Sättigungsinduktion (B_S) und Frequenz (f). Derzeitig vorhandene Werkstoffqualitäten werden diesen Anforderungen aufgrund hoher Verluste beim Einsatz im hochfrequenten Wechselfeldbetrieb nicht gerecht. Daher bedarf es neuer MnZn-Ferritwerkstoffe mit minimierten Verlustleistungseigenschaften (P_V), die einen Frequenzbetrieb oberhalb 500 kHz ermöglichen. Die Entwicklungstrends auf dem Gebiet der SMPS sind in Abb. 1.1 zusammengefasst.

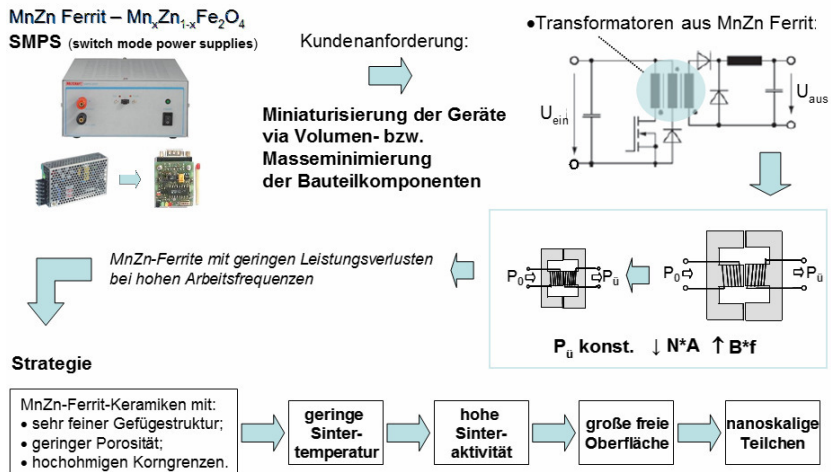


Abb. 1.1: Entwicklungstrend der MnZn-Ferritwerkstoffe für die Anwendung in SMPS [Gablitz 2006]

In Abb. 1.1 ist gleichfalls die Strategie zur Entwicklung der benötigten

verlustarmen Werkstoffqualitäten dargestellt. Durch die Auswahl einer optimalen Ferritzusammensetzung und die Einstellung einer angepassten Gefügestruktur durch Optimierung der Rohstoffauswahl, Pulvermorphologie, Additivkombination und Sinterführung (gesteuerte Atmosphären- und Temperaturprofile), können die geforderten Eigenschaften erreicht werden [Michalowsky 2000, Michalowsky 2003]. Dazu wird die Einstellung einer homogenen, feinteiligen Gefügestruktur geringer Porosität mit hochohmigen Korngrenzbereichen angestrebt.

Einen wesentlichen Vorteil in der Gefügeoptimierung bietet die Verwendung von nanoskaligen Ausgangspulvern. Diese weisen eine große, freie Oberfläche auf und zeigen eine hohe Sinteraktivität. Damit können Keramikgefüge hoher Dichte sowie geringer Porosität bei niedrigen Sintertemperaturen erzeugt werden. Mit Hilfe neuartiger Pulveraufbereitungsverfahren (Feinstmahlung mit hochenergetischen Mahl- aggregaten) und des gegenwärtigen Erkenntnisstandes der nasschemischen Pulverherstellung können nanoskalige Ferritpulver hergestellt werden.

Der derzeitige Entwicklungsstand der verlustarmen Leistungsferrite ist in *Tab. 1.1* zusammengefasst. Moderne MnZn-Ferritmaterialien weisen heute niedrige Verlustleistungen auf, welche vor zehn Jahren noch unmöglich erschienen [Zaspalis 2004].

Tab. 1.1 zeigt, dass qualitativ hochwertige MnZn-Ferritwerkstoffprodukte für mittlere Frequenzen bis 100 kHz und hohe Frequenzbereiche 500 kHz – 1000 kHz industriell verfügbar sind.

Tab. 1.1: *Verlustleistungen ausgewählter Leistungsferrite führender Hersteller (Produktkataloge 2008)*

Werkstoff- nomenklatur	Hersteller	f_{\max} (kHz)	P_v (mW/cm ³)	P_v (mW/cm ³)	P_v (mW/cm ³)
			100kHz / 200mT 100 °C	500kHz / 50mT 100 °C	1000kHz / 25mT 100 °C
N67	Epcos	300	525	-	-
N87	"	25 – 500	380	-	-
N97	"	25 – 500	300	-	-
N49	"	300 – 1000	-	80	560
N59	"	500 – 1500	-	180	510
K2006	Kaschke	20 – 300	600	250	-
K2008	"	50 – 500	500	200	-
K2010	"	500 – 1000	-	250	-
K2001	"	500 – 1500	-	400	160
Mf102	Tridelta	500	440	-	-
Mf106	"	500	350	-	-
Mf108	"	300	≤ 400	-	-
3C94	Ferroxcube	≤ 300	350	-	-
3C96	"	≤ 400	300	250	-
3F35	"	500 – 1000	-	90	125
3F4	"	1000 – 2000	-	170	90
PC44	TDK	-	300	-	-
PC47	"	-	250	-	-
PC50	"	-	-	85	-
Fi328	Vogt	≤ 300	450	-	-
Fi329	"	≤ 500	500	-	-
Fi325	"	≤ 1000	-	200	210
Fi327	"	≤ 3000	-	150	80

Die vorliegende Arbeit greift Entwicklungsaspekte und -bemühungen auf, MnZn-Ferrit Qualitäten mit sehr niedrigen Verlustleistungen für den Einsatz bei hohen Frequenzen ($f = 500 - 1000 \text{ kHz}$) zu entwickeln, die über den in *Tab. 1.1* dargelegten internationalen Stand der Technik hinausgehen. Im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes “fanimat nano shape“ sollen MnZn-Ferritwerkstoffe entwickelt und charakterisiert werden, die in Frequenzbereichen bis zu 1000 kHz mit geringen Verlustleistungen eingesetzt werden können. Verlustleistungsarme MnZn-Ferritwerkstoffe sollen folgende Zielparameter erfüllen:

- a) $P_V \leq 100 \text{ mW/cm}^3$ bei $f = 500 \text{ kHz}$, $B = 50 \text{ mT}$, $T = 80^\circ\text{C}$
- b) $P_V \leq 250 \text{ mW/cm}^3$ bei $f = 1000 \text{ kHz}$, $B = 25 \text{ mT}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Die Entwicklung dieser verlustleistungsarmen MnZn-Ferrite wird über zwei konzeptionelle Richtungen verfolgt:

Zum einen wird in der Firma TRIDELTA GmbH der top-down Ansatz verfolgt, das heißt, durch optimierte Feinstmahlprozesse werden submikro- bzw. nanodisperse Pulver erzeugt, die durch geeignete Sinterführung in Ferritkeramiken mit geringer Verlustleistung P_V überführt werden. Zum anderen wird ein bottom-up Ansatz untersucht. Mittels nasschemischer Verfahren werden ausgehend von molekularen Precursoren nanodisperse Ferritpulver synthetisiert. Durch geeignete Kompaktierung und Sinterung werden daraus gefügeoptimierte MnZn-Ferrite erzeugt, die minimale P_V zeigen. Der zweite Weg ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele der Arbeit

I. Entwicklung von Methoden zur Synthese nanoskaliger MnZn-Ferritpulver

- Entwicklung chemischer Methoden (Sol-Gel-Verfahren, Mischfällungen) zur Präparation nanodisperser Oxide mit definierter Teilchenmorphologie und hoher Sinteraktivität
- Untersuchung des thermischen Zersetzungsverhaltens und dessen Einfluss auf die Partikelgröße
- Ausführliche Pulvercharakterisierung mit Hilfe von Analysemethoden

II. Formgebung von nanodispersen Ferritpulvern

- Granulierung und Trockenpressen von MnZn-Ferritnanopulvern mit Hilfe geeigneter Presshilfsmittel
- Untersuchung zur Steuerung der Gründichte in Abhängigkeit vom Pressdruck

III. Untersuchung und Optimierung des Sinterverhaltens

- Anpassung von Sinterregimes zur kontrollierten Überführung nanodisperser MnZn-Ferritpulver zu homogenen, feinteiligen Gefügen

IV. Entwicklung von funktionalen Ferritwerkstoffen

- Zusatz verschiedener Dotierungen zur Steuerung der Gefügebildung (z.B. CaO, SiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, V₂O₅, SnO₂, TiO₂)

- MnZn-Ferritkerne zur Leistungsübertragung mit geringer Verlustleistung bei Frequenzen von 500 kHz bis 1 MHz
- Untersuchung der Gefüge- und Eigenschaftsbeziehungen

Die Arbeit ist folgendermaßen strukturiert: Im Kapitel 2 werden wichtige physikalische Grundsätze aufgezeigt und erläutert. Eine Zusammenfassung des derzeitigen Standes der Technik und Wissenschaft wird in Kapitel 3 gegeben. Kapitel 4 stellt die angewandte, experimentelle Methodik und Analytik vor. Das darauf folgende Kapitel 5 ist eine Darstellung der durchgeführten Untersuchungen und Messergebnisse. Zunächst werden die untersuchten Pulverpräparationsverfahren und die Eigenschaften der erhaltenen Ferritpulver beschrieben. Nach einer Bewertung aller Präparationsmethoden und der Auswahl eines geeigneten Herstellungsverfahrens für die Ferritpulversynthese schließt eine ausführliche Pulvercharakterisierung den Abschnitt ab. Im Weiteren werden diese Pulver auf ihre Granulier- und Pressbarkeit untersucht. Zudem beschäftigt sich dieses Kapitel mit Untersuchungen zum Einsatz ausgewählter Dotierungen, der Optimierung der Sinterbedingungen und der Gefüge- und Eigenschaftscharakterisierung. Simultan wird eine Ergebnisdiskussion und -bewertung im Vergleich zum Stand der Technik geführt. Mit dem Aufzeigen der erreichten Kernverlusteigenschaften schließt dieses Kapitel. Das abschließende Kapitel 6 dient einer kurzen Zusammenfassung. Zudem werden mögliche Ansatzpunkte kommender Arbeiten und Entwicklungen aufgezeigt.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Weichferrite

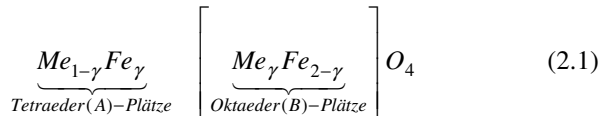
Im der Monographie “Ferritkerne“ von W. KAMPCZYK und E. RÖSS findet man eine grundlegende Einführung in die Materialkunde und Anwendung von Ferritwerkstoffen [Kampczyk 1978]. Aktuellere Schriftstücke betrachten die physikalischen Grundlagen der MnZn-Ferritwerkstoffe aus Sicht moderner Anwendungstechniken, speziell der Hochfrequenzanwendung [Lucke 2004, Michalowsky 2000, Dreyer 1997, Ohashi 1993].

2.1.1 Kristallstruktur und Magnetismus

MnZn-Ferrite kristallisieren im Strukturtyp des Spinells AB_2O_4 . Gleichartige Metallionen bilden jeweils ein Untergitter. Die Elementarzelle der Spinelle (*Abb. 2.1*) besteht aus 32 Sauerstoffionen, die ein kubisch flächenzentriertes Grundgitter bilden. Diese dichteste Kugelpackung (höchste Raumgruppe⁽¹⁾: $Fd3m$) ist durch zwei unterschiedliche Arten von Zwischenräumen gekennzeichnet. Je nach Koordinationszahl (Anzahl nächster Nachbarn) bezeichnet man diese Positionen als Tetraeder- oder Oktaederplätze, die von vier bzw. sechs Sauerstoffionen umgeben sind. In der Elementarzelle sind acht Tetraederlücken (A-Plätze) und sechzehn Oktaederlücken (B-Plätze) besetzt, damit folgt die Zusammensetzung der

⁽¹⁾ Im dreidimensionalen Raum beschreiben kristallographische Raumgruppen die Symmetrien eines Kristalls. Damit werden Kristallmorphologie und Molekülsymmetrie im Kristall beschrieben. $Fd3m$ bezeichnet die im kubischen Kristallgitter bestehenden Symmetrieparameter nach HERMANN-MAGUIN.

Elementarzelle $A_8B_{16}O_{32}$. Folglich ist die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $z = 8$. Die Metallionen im Ferrit können dabei zwei- bzw. dreiwertig sein. Die Verteilung der Kationen wird durch den Inversionsgrad γ beschrieben (Gl. 2.1). Man bezeichnet in Abhängigkeit von γ die Spinelle als invers oder normal [Kampczyk 1978].



($\gamma = 0$: normal Spinell, $\gamma = 1$: inverser Spinell, γ : Inversionsgrad)

Ist die Anzahl an Metallionen (Me) exakt halb so groß wie die der Eisenionen (Fe), resultiert die Summenformel $MeFe_2O_4$ und die Ferritstruktur wird als stöchiometrischer Spinell (50 Mol% Fe_2O_3) bezeichnet.

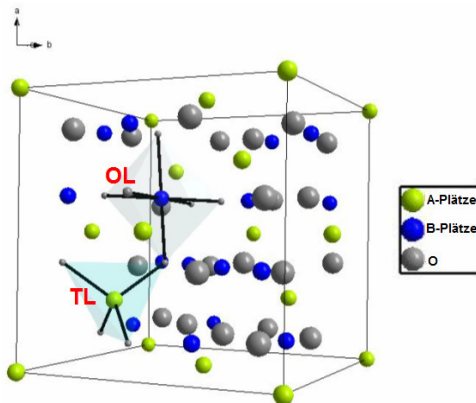
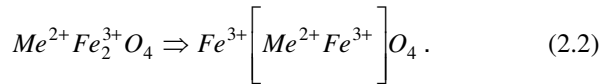


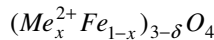
Abb. 2.1: Elementarzelle eines MnZn-Ferrit-Spinells mit Oktaeder- (OL) und Tetraederlücken (TL)

Wenn Mischferrite wie MnZn-Ferrite Fe_2O_3 -Gehalte $> 50 \text{ Mol}\%$ beinhalten, werden diese als überstöchiometrisch bezeichnet.

Für eine leerstellenfreie Zusammensetzung des inversen Spinells ergeben sich die Summenformel und Kationenverteilung:



Eine große Bedeutung für den Magnetismus der Ferrite hat die Leerstellenkonzentration unter Einhaltung des Massen- und Ladungsgleichgewichts. Mit der Einführung der Stöchiometrieabweichung δ kann dieses Phänomen erklärt und beschrieben werden.



$$a) \text{ Massengleichgewicht : } \left[\text{Fe}^{2+} \right] + \left[\text{Fe}^{3+} \right] + \left[\text{Me}^{2+} \right] = 3 - \delta \quad (2.3)$$

$$b) \text{ Ladungsgleichgewicht : } 2\left[\text{Fe}^{2+} \right] + 3\left[\text{Fe}^{3+} \right] + 2\left[\text{Me}^{2+} \right] = 8$$

Aus dem Ladungsgleichgewicht *Gl. 2.3* ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem im Spinell vorhandenen Gehalt an Fe^{2+} und Fe^{3+} :

$$\left[\text{Fe}^{2+} \right] = 4 - \frac{3}{2} \left[\text{Fe}^{3+} \right] - 3x + x\delta . \quad (2.4)$$

Somit ergibt sich aus *Gl. 2.3a* und *Gl. 2.4* die allgemeine Form:

$$2 + 2\delta = \left[Fe^{3+} \right]. \quad (2.5)$$

Im Ausgleich des Massegleichgewichts resultiert folgende Abhängigkeit des Fe^{2+} -Gehaltes von δ :

$$\left[Fe^{2+} \right] = 1 - 3x - 3\delta + x\delta. \quad (2.6)$$

Somit können die zwei Grenzfälle für die Leerstellenkonzentration im Spinell unter Berücksichtigung der Kationengehalte definiert berechnet werden. Wenn $\delta = 0$ ergibt sich folglich der maximale Fe^{2+} -Gehalt im MnZn-Ferrit. Der zweite Grenzwert ergibt sich aus der Annahme, dass im MnZn-Ferrit kein Fe^{2+} vorhanden ist. Daraus resultiert die maximale Konzentration an Leerstellen δ_{max} .

$$\begin{aligned} \delta = 0 & \Rightarrow \left[Fe^{2+} \right] = 1 - 3x \\ \left[Fe^{2+} \right] = 0 & \Rightarrow \delta_{max} = \frac{1 - 3x}{3 - x} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aus dieser Rechnung mit zweiwertigen Substituenten ergibt sich schließlich die Summenformel:

$$Me_{3x-x\delta}^{2+} Fe_{1-3x-3\delta+x\delta}^{2+} Fe_{2+2\delta}^{3+} O_4. \quad (2.8)$$

Die Bildung von Kationenleerstellen wurde experimentell bestätigt und der Zusammenhang zwischen Leerstellenkonzentration und Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Unter dieser Bedingung bilden sich bevorzugt Kationenleerstellen auf Zwischengitterplätzen [Töpfer 2004].

Für den ferrimagnetischen Charakter der Spinelferrite sind Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen verantwortlich. Kationen weisen aufgrund ihres großen Abstandes keine direkte Wechselwirkung auf. Durch den Prozess des Superaustausches kann die Wechselwirkung über die Elektronenhülle des naheliegenden Anions ablaufen. Dieses Phänomen hängt entscheidend von der Ionenart, der Elektronenkonfiguration und dem Abstand und Winkel zwischen Anion und Kation ab [Krupicka 1973]. Daraus resultiert eine starke A-B-Kopplung, die ein negatives Austauschintegral⁽²⁾ und damit eine Antiparallelstellung der 3d⁽³⁾-Spinmomente (Fe^{3+} , $\text{Mn}^{2+} = 5\mu_{\text{B}}$ ⁽⁴⁾, Fe^{2+} , $\text{Mn}^{3+} = 4\mu_{\text{B}}$; $\text{Zn}^{2+} = 0\mu_{\text{B}}$) nach sich zieht. Somit bilden sich antiferromagnetisch ausgerichtete A- bzw. B-Untergitter (Abb. 2.2).

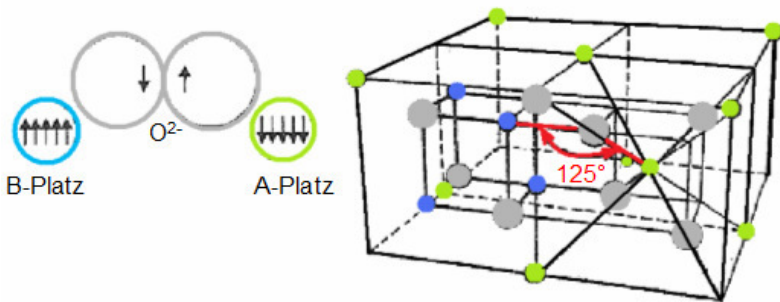


Abb. 2.2: *Superaustauschwechselwirkung A-B-Kopplung mit einem optimalen Kopplungswinkel 125° [Krupicka 1973]*

⁽²⁾ Austauschintegral = Abstand der Kationen $r_{\text{A,B}}$ /Radius der unabgeschlossenen Schale r_{s}

⁽³⁾ Bezeichnung der Elektronenkonfiguration der Außenschale, 10 Elektronen können in 3d-Schale aufgenommen werden, dabei befinden sich die enthaltenen fünf Orbitale auf demselben Energieniveau

⁽⁴⁾ μ_{B} : Borsches Magneton, $\mu_{\text{B}} = \hbar e / (2m_{\text{e}}) = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

Die Einzelmomente der Untergitter M_A und M_B kompensieren sich nicht vollständig und bilden ein resultierendes äußeres Moment M_{ges} , welches sich aus der Differenz der Einzelmomente ergibt und welches der Sättigungsmagnetisierung M_S entspricht [Goldman 1990].

So ergibt sich z.B. für den einfachen Spinell Mangan-Ferrit unter Annahme einer inversen Kationenverteilung:



eine Sättigungsmagnetisierung von $5\mu_B$.

Im Falle der MnZn-Ferrite werden durch Substitution von xZn gegen Mn (Gl. 2.10) im Bereich von $x = 0,4$ bis $0,5$ die höchsten Werte des magnetischen Momentes aller Spinellferrite gefunden.

$$Zn_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+} [Mn_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+}] O_4$$

$$M_A = (1-x)M_{Fe^{3+}} \quad M_B = (1-x)M_{Mn^{2+}} + (1+x)M_{Fe^{3+}}$$

$$M_{MnZn-Ferrit} = M_B - M_A = (1-x) \cdot M_{Mn^{2+}} + 2x \cdot M_{Fe^{3+}} \quad (2.10)$$

$$\text{für } x = 1 \Rightarrow M_{MnZn-Ferrit} = 10;$$

$$\text{für } x = 0 \Rightarrow M_{MnZn-Ferrit} = M_{Mn^{2+}} = 5$$

Infolge des zunehmenden Zinkgehaltes bildet sich ein inverser Zink-Ferrit mit Zn^{2+} auf B-Plätzen. Entgegen der Theorie fällt die Gesamtmagnetisierung nach einem Maximum wieder ab (Abb. 2.3).

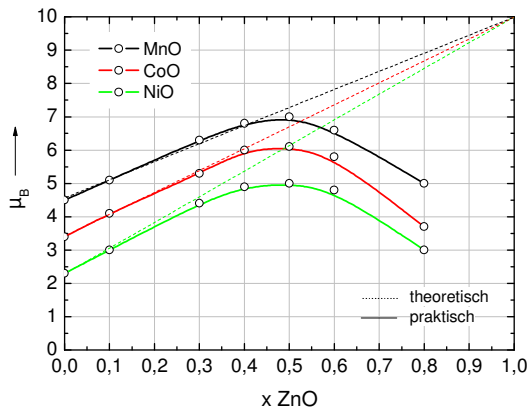


Abb. 2.3: Effekt der Zinksubstitution auf die magnetischen Momente typischer Ferritwerkstoffe [Guillaud 1951]

So lässt sich der Ferrimagnetismus der Spinelle als nicht kompensierter Antiferromagnetismus erklären mit spontaner Magnetisierung unterhalb der Curietemperatur T_C . Mit zunehmender Temperatur verschwindet aufgrund höherer thermischer Energie der Magnetisierungscharakter, bis bei T_C das Material in den paramagnetischen Zustand übergeht [Schatt 2002].

2.1.2 Kristallanisotropie

Weiterhin existieren richtungsabhängige Energiebeiträge, die zur Austauschenergie beitragen. Die magnetokristalline Anisotropieenergie charakterisiert die Spin-Bahn-Kopplung und die Orbitalwechselwirkung im Kristallgitter. Im kubischen Kristallsystem hat die volumenbezogene Kristallanisotropie ω_K folgende Energieverteilung und beschreibt die Vorzugsrichtung der Magnetisierung:

$$\omega_K = \frac{E_K}{V} = K_0 + K_1 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.11)$$

α_i : Richtungskosinus der Polarisation bezogen auf kubische Achsen

K_i : Kristallanisotropiekonstante i -ter Ordnung

Befindet sich die Magnetisierung in einer energetischen Minimumlage, entspricht dies der leichten Richtung. Dagegen bezeichnet man die Achsenrichtung, bei der sich Magnetisierung nur schwer einstellen lässt, als schwere Richtung.

Es ergeben sich für unterschiedliche ω_K – Beiträge erster Ordnung folgende Bedingungen:

- | | |
|-------------|---|
| $K_1 = 0$: | Polarisation zeigt in eine der leichten Richtungen |
| $K_1 > 0$: | Polarisation zeigt nicht in kubische Achsenrichtung, Würfeldiagonalen sind schwere Richtungen, Würfelkanten leichte Richtung |
| $K_1 < 0$: | Polarisation zeigt nicht in kubische Achsenrichtung, Würfeldiagonalen sind leichte Richtungen, Würfelkanten schwere Richtung. |

Zur Beschreibung des Anisotropieverhaltens ist die Betrachtung des Energiebeitrages erster Ordnung (abhängig von Konstante K_1) notwendig. Diese wird von der chemischen Zusammensetzung, vom Oxidationsgrad und der Temperatur bestimmt. Auf Grund der Anisotropie nimmt der MnZn-Ferritkristall unterhalb der Curietemperatur T_C Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung ein. *Tab. 2.1* zeigt die unterschiedlichen Beiträge

der Metallionen zu K_I im MnZn-Ferrit in Abhängigkeit von der Gitterposition.

Tab. 2.1: *Beitrag verschiedener Metallionen zu K_I [Michalowsky 1985, Beyer 1972]*

Metallion	Gitterplatz	Beitrag zu K_I
Fe^{3+}	B	< 0
Fe^{3+}	A	> 0
Fe^{2+}	B	$\gg 0$
Mn^{2+}	A, B	~ 0
Mn^{3+}	B	> 0
Zn^{2+}	A	-

Die bisherigen Betrachtungen und Annahmen beruhen ausschließlich auf der Elektronendiffusion. Überstöchiometrische MnZn-Ferritzusammensetzungen führen bevorzugt zu Kationenfehlstellen auf Oktaederplätzen. Es entsteht eine weitere Wechselwirkung zwischen magnetischer Struktur und Kristallstruktur. So genannte Kationen – Kationen-, Kationen – Leerstellen- und Leerstellen - Leerstellen-Konfigurationen führen bei dieser Art von Ferriten zur Stabilisierung der spontanen Magnetisierungsrichtung. Unter Anwesenheit eines Magnetfeldes kann schon bei Raumtemperatur oder spontaner Magnetisierung Kationendiffusion stattfinden. Diese Diffusionsart kann man mit dem Phänomen der induzierten Anisotropie (durch Magnetfeldtempern $< T_C$) und Desakkommodation (ohne äußeres Magnetfeld) erläutern [Lee 2000]. Für MnZn-Ferritwerkstoffe bestehen sehr kleine K_I -Werte (MnZn-Ferrit bei 25°C $K_I = -2,8 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$) [Otha 1963]. Die Temperaturabhängigkeit von K_I ist in Abb. 2.7 dargestellt.

2.1.3 Magnetostriktion

Die magnetostriktive Expansion oder Kontraktion tritt bei der Veränderung/Drehung der Polarisationsrichtung während des Magnetisierungsprozesses auf. Die Magnetostriktion λ beschreibt die aufgebrachte Arbeit, die notwendig ist, um die spontane Deformation der WEISSschen Bezirke in Richtung der Polarisation zu vollziehen. Die Größe λ kann als relative Längenänderung $\Delta l/l_0$ beschrieben werden:

$$\lambda = \Delta l / l_0 . \quad (2.12)$$

Bei Drehprozessen innerhalb polykristalliner Materialien in Richtung des äußeren Feldes ändern sich die Probenabmessungen bis die Sättigungsmagnetostriktion λ_S erreicht ist:

$$\lambda_S = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111} \quad (\text{für } H \rightarrow \infty) . \quad (2.13)$$

(λ_{100} , λ_{111} : Magnetostruktionskonstanten in Richtung der skalaren Würfelkanten)

Durch Magnetostriktion treten Spannungen σ (Zug: $\sigma > 0$, Druck: $\sigma < 0$) zwischen benachbarten Bezirken auf. Je nach Vorzeichen richtet sich Polarisation parallel, antiparallel oder senkrecht zur bestehenden Spannung aus. Es kommt demzufolge zur Lageabweichung der durch Kristallanisotropie verursachten Polarisation, den sogenannten Resonanzeffekten [Kampczyk 1978]. Die Spannungsenergiedichte ω_σ ist ein Maß für die aufzubringende Arbeit pro Volumeneinheit, die für den Polarisations-

drehprozess aufzubringen ist. Für isotrope Stoffe und homogene Spannungen gilt: $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_S$. Unter Einbezug des Winkels φ zwischen Spannungsrichtung und Polarisierung ergibt sich:

$$\omega_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_S \cdot \sigma \cdot \cos^2 \varphi. \quad (2.14)$$

Spannungen können von außen (dichte Kupferwicklung, Halterung) oder innerhalb (Inhomogenitäten) des Materials entstehen. Weiterhin ist die durch Eigenspannung verursachte Magnetostraktion zu beachten. Doch diese spielt bei Ferritwerkstoffen eine untergeordnete Rolle, da sie gegen K_I sehr klein ($\omega_\sigma = 0,15 \text{ J/m}^3$) ist. Im Allgemeinen liegt die Magnetostraktion bei Ferriten mit Spinellstruktur je nach Zusammensetzung zwischen 10^{-6} bis 10^{-4} .

2.1.4 Magnetisierungsmechanismus von Ferritwerkstoffen

Aufgrund des Bestrebens, die gesamte freie Energie zu minimieren, wird das gesamte Streufeld in weichferritschen Materialien durch die Bildung von WEISSschen Bezirken⁽⁵⁾ und Domänen reduziert [Zaag 1993]. Dabei bestimmen die zuvor beschriebenen magnetischen Phänomene und die existierende Mikrostruktur Größe und Art der Domänen sowie die Lagerichtung und Breite der zwischen den Domänen befindlichen Blochwände [Chikazumi 1964]. Bestimmt durch die kubische Elementarzelle der Spinelle bilden sich 180° - und 90° -Blochwände.

⁽⁵⁾ WEISSsche Bezirke = mikroskopisch kleine magnetisierte Domänen, die eine Größe von ca. 10^{-6} bis 10^{-8} haben und 106 bis 109 Atome beinhalten

Innerhalb der Domänenstruktur wird das Material in der leichten Magnetisierungsrichtung gesättigt. Die Energie der Blochwand γ_{BW} und die Blochwandbreite d_{BW} können mathematisch, unter Einbeziehung der Sättigungsmagnetisierung M_S , einer Austauschkonstante A' und der Anisotropiekonstante K_I , formuliert werden [Krupicka 1973]. Durch eine geringe Anisotropiekonstante K_I wird die Blochwandenergie γ_{BW} gesenkt, bis sich die Magnetisierung kontinuierlich über den gesamten isotropen Kristall ändert. Untersuchungen zeigen, dass Blochwände mit Poren und unmagnetischen Ausscheidungen in Wechselwirkung treten (Blochwand-Pinnig, Abb. 2.4). Dies kann nur bis zu einer Korngröße von 3 – 4 μm geschehen, denn unterhalb dieses kritischen Korndurchmessers bilden sich nur noch Eindomänen-Körner [Zaag 1996, Johnson 1992]. Weiterhin können Blochwände an Korngrenzen abknicken [Chikazumi 1964]. In einem entmagnetisierten Kristall nehmen Blochwände immer energetisch günstige Zustände ein, um sich durch Diffusionsvorgänge weiter zu vertiefen. Zudem können innere Spannungszustände die Domänen- und Blochwandstruktur beeinflussen.

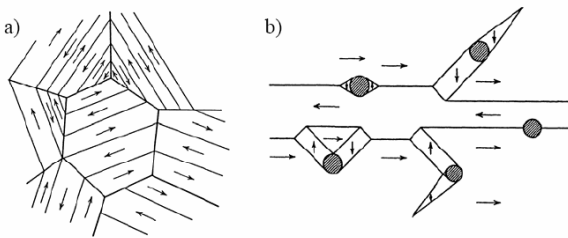


Abb. 2.4: Wechselwirkungsmodelle von magnetischer Struktur und Mikrostruktur a) Domänen in Polykristallgefüge, b) Blochwand-Pinning mit Bildung dolchförmiger Domänen [Néel 1944, Chikazumi 1964]

Die wichtigsten Magnetisierungsprozesse sind kohärente Drehprozess- und Blochwandbewegungen. Beim Drehprozess dreht die spontane Polarisation eines WEISSschen Bezirkes aus der Vorzugslage in Richtung des außen anliegenden Feldes H_a . Bei einer Modellvorstellung nach GLOBUS [Globus 1977] wölben sich bei einem schwachen H_a die Blochwände mit einem elastischen Anteil. Eine Grenzwertaussage zwischen Induktion B und Feldstärke H bei verschwindenden Feldern bildet die Anfangspermeabilität μ_i :

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{dB}{dH} \right)_{H=0} . \quad (2.15)$$

Beim Erhöhen des anliegenden Feldes kommt es zum Losreißen und Verschieben der Domänenwände durch sprunghaftes, irreversibles Umklappen. Reversible und irreversible Prozesse treten meist simultan auf, wobei mit höher werdender Feldstärke die reversiblen Prozesse effektiv abnehmen. Ferritwerkstoffe, bei denen diese Prozesse getrennt voneinander ablaufen, weisen den Permivar-Effekt⁽⁶⁾ auf.

Für höhere Feldstärkeaussteuerungen ist μ_a als Amplitudenpermeabilität definiert (Gl. 2.16).

$$\mu_a = \frac{B}{H} \quad (2.16)$$

⁽⁶⁾ Permivar oder Isoperm bedeutet, dass unterhalb der kritischen Feldstärke die Permeabilität mit der Feldänderung invariant gekoppelt ist

Mit dem Ansteigen des äußeren Feldes beschreibt die messbare Induktion aus den Ummagnetisierungsprozessen (Abb. 2.5) eine Neukurve, die ab einer bestimmten Aussteuerung abflacht und in einem Sättigungsbereich (alle Magnetisierungsprozesse abgeschlossen) endet (Abb. 2.6).

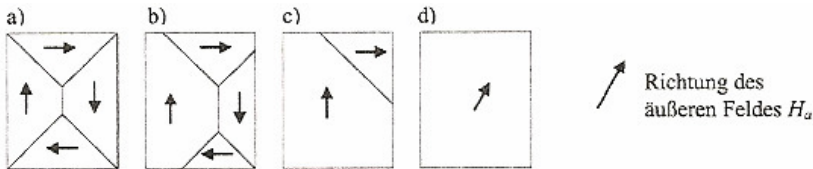


Abb. 2.5: *Idealisierte Dreh- und Verschiebungsprozesse für einen isotropen Kristall einer kubischen Symmetrie, von a) nach d) nimmt Aussteuerung des äußeren Feldes H_a zu [Dreikorn 2005]*

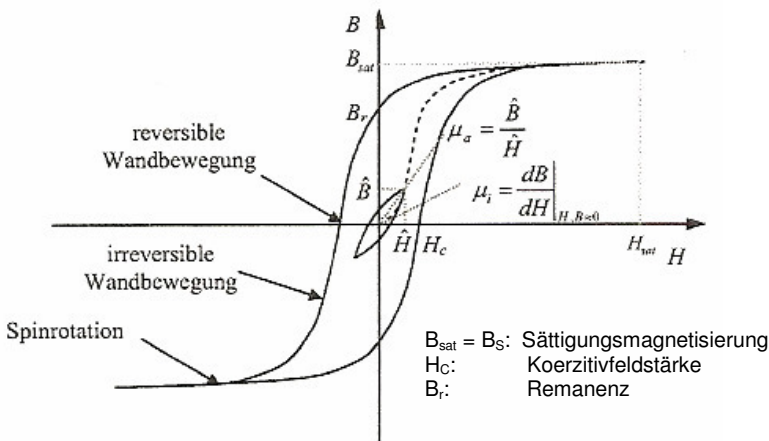


Abb. 2.6: *Typische Hysteresekurve eines weichmagnetischen Werkstoffes, idealisiert durch porenfreien, hochsymmetrischen, isotropen, kubischen Kristall [Dreikorn 2005]*

In einem idealen Kristall wirkt, bei stetig steigender Feldstärke, die Spinorientierung erst nachdem Dreh- und Verschiebungsprozesse keinen Magnetisierungsbeitrag mehr liefern können. Bei realen Kristallen sind diese Prozesse konkurrierend und treten simultan auf, in Abhängigkeit von der Anisotropieenergie und von der Mikrostruktur. B_S ist dann erreicht, wenn die gesamte Magnetisierung M_S in Richtung des äußeren Feldes erfolgt.

Alle bisherigen Betrachtungen gelten für Raumtemperatur. Aufgrund des Temperaturganges der Sättigungspolarisation und der Kristallanisotropie ist auch die Anfangspermeabilität μ_i stark temperaturabhängig und kann mit dem empirischen Ansatz aus Gl. 2.15 erklärt werden.

Abb. 2.7 zeigt einen typischen Kurvenverlauf von μ_i als Funktion der Temperatur. Darin sind zwei Permeabilitätsmaxima, das sekundäre Permeabilitätsmaximum (SMP) und der Hopkinsonpunkt (HP), zu erkennen. Diese Phänomene sind strukturellen Ursprungs. Kationen-leerstellen, die auf Grund der Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen im überstöchiometrischen MnZn-Ferrit entstehen, führen zu einem positiven Anisotropiebeitrag. Dieser führt zu einem Nulldurchgang von K_I ; hier tritt das SMP auf. Bei dieser Temperatur tritt die Kompensation der Anisotropiebeiträge ein [Ohta 1963]. Zunehmende Fe^{2+} -Konzentrationen verschieben den Nulldurchgang von K_I zu niedrigen Temperaturen [Stoppels 1980].

Kurz vor dem Erreichen von T_C kommt es zum Steilabfall der Sättigungspolarisation J_S , was zum Absinken der Permeabilität führt. Dieser Verlauf ist auf ein weiteres Minimum von K_I zurückzuführen.

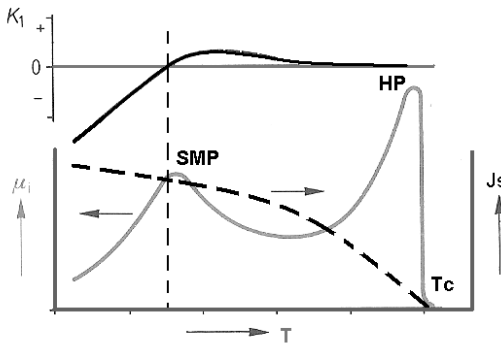


Abb. 2.7: μ_i , K_1 und Sättigungspolarisation J_s als Funktion der Temperatur; der Kurvenverlauf von μ_i zeigt ein sekundäres Permeabilitätsmaximum (SMP), den Hopkinsonpunkt (HP) und die Curietemperatur (T_c) [Ohta 1963]

2.1.5 Ummagnetisierungsverluste

Im Vorfeld wurde bereits mehrfach erwähnt, dass weichferritische Werkstoffe drei Verlustbeiträge bei der Magnetisierung im Wechselfeld aufweisen. Im folgenden Abschnitt soll auf die einzelnen Verlustbeiträge zur spezifischen Gesamtverlustleistung eingegangen werden.

Eine wichtige Kenngröße der MnZn-Ferritwerkstoffklasse ist die Verlustleistung P_V , die angibt, welcher Anteil der übertragenen Leistung in Wärme umgewandelt wird. Mit zunehmender Arbeitsfrequenz für die Bauelemente nehmen die Verluste zu. Die spezifische Verlustleistung P_V setzt sich aus Wirbelstromverlusten P_E , den Hystereseverlusten P_H sowie den Restverlusten P_R zusammen [Lucke 2004, Stoppels 1996, Dreikorn 1998]:

$$P_V = P_H + P_E + P_R. \quad (2.17)$$

Aus Gl. 2.17 geht hervor, dass sich Wirbelstromverluste P_E , Hystereseverluste P_H sowie Restverluste P_R zu den Gesamtverlusten P_V aufsummieren. Hystereseverluste treten infolge des Ummagnetisierungszyklusses auf und beschreiben die benötigte Arbeit:

$$P_H = f \oint H \cdot dB. \quad (2.18)$$

Wirbelstromverluste P_E , als Hauptbeitrag zur Gesamtverlustleistung oberhalb 300 kHz, sind proportional den Quadraten der Frequenz f und der maximalen Induktion B_{\max} , jedoch umgekehrt proportional dem Gesamtwiderstand ρ des Materials.

Diese Wirbelstromverluste treten auf Grund des halbleitenden Charakters der MnZn-Ferrite auf:

$$P_E \propto f^2 B_{\max}^2 \frac{KG^2}{\rho}. \quad (2.19)$$

(KG: mittlere Korngröße)

Die Restverluste P_R spielen erst bei Frequenzen oberhalb 500 kHz eine entscheidende Rolle. Dieser Beitrag dominiert bei höheren Frequenzen und entsteht durch Spinrotation in Domänenwänden [Lucke 2004]:

$$P_R \propto (f \cdot B_{\max}^2)^a, \quad a > 1. \quad (2.20)$$

Nach Gl. 2.17 ergibt sich demnach:

$$P_V = C_H \cdot H_c \cdot f \cdot B_{\max} + C_E \frac{(f \cdot B_{\max})^2}{\rho} + C_R \cdot (f \cdot B_{\max}^2)^a. \quad (2.21)$$

(C_E abhängig von KG ; $C_E, C_H, C_R = \text{const.}$)

Modellansätze zur theoretischen Beschreibung dieser Verlustleistungen (Abb. 2.8) existieren mit dem (L,D)-Modell. Mit der Lagrange-Funktion L , der Dissipationsfunktion D und der Approximationsfunktion zur Berechnung der Hysterese können alle Verlustleistungsanteile berechnet werden [Griesbach 1998]. Aus der graphischen Darstellung des Quotienten aus Verlustleistung und Messfrequenz als Funktion der Messfrequenz ergibt sich ein typischer Kurvenverlauf (Abb. 2.9) aus dem sich die Einzelbeiträge berechnen lassen.

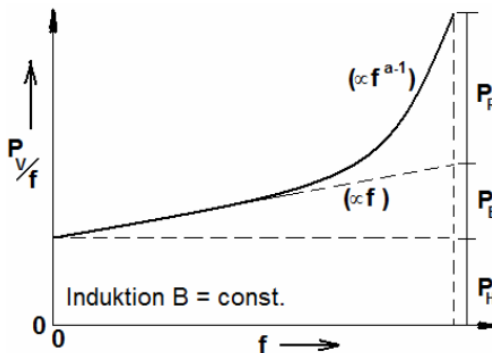


Abb. 2.8: Modell der Verlustleistungstrennung [Stoppels 1996]

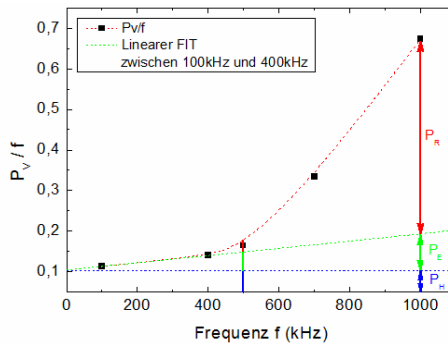


Abb. 2.9: *Umsetzung der Modellvorstellung zur Berechnung der Verlustleistungsbeiträge, exemplarisch Darstellung der Berechnungsmatrix (Berechnung mit Origin6.0)*

Zum Absenken der Verlustbeiträge werden folgende Werkstoffanforderungen an MnZn-Ferrite gestellt [Stoppels 1996]:

- P_H : niedriger Porenanteil, geringer Anteil Verunreinigungen, hohes Homogenitätslevel, optimale chemische Zusammensetzung ($K_I \downarrow$, $\lambda \downarrow$, $B_S \uparrow$)
- P_E : hoher elektrischer Widerstand im Korn und in der Korngrenzen durch Dotierungen (CaO, SiO₂, Nb₂O₅, V₂O₅, ZrO₂, TiO₂, SnO₂)
- P_R : Anpassung der Grenzfrequenz (Optimum zwischen B_S und Permeabilität μ_i) durch geeignete Wahl der Zusammensetzung und Korngröße [Liu 1996].

Die Wirbelstromverluste bestimmen oberhalb 300 kHz die Gesamtverlustleistung. Hieraus resultiert der Ansatz, die Verluste durch Reduzierung dieses Verlustbeitrages zu minimieren. Da MnZn-Ferrite auf

Grund der vorhandenen Oxidationszustände des Eisens ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) Ladungstransport durch Elektronenhopping (“Hopping Effekt“) ermöglichen und einen halbleitenden Charakter haben (spezifischer Widerstand $0,1 - 10 \, \Omega\text{m}$), versucht man, durch Zusatz hochohmiger, z.T. glasphasenbildender Zusätze über die Reduzierung der Wirbelstromverluste die Gesamtverlustleistung zu minimieren [Töpfer 2000, Arcos 1999]. Weiterhin kann durch Reduzierung der Korngröße im keramischen Gefüge, d. h. Erhöhung des volumetrischen Anteils an Korngrenzenphase, der gleiche Effekt erzielt werden [Hendricks 1991, Cullity 1972, Visser 1982, Nakamura 1996, Zaspalis 2004]. Die Hystereseverluste beinhalten die durch Ummagnetisieren der Kerne entstehenden Energieverluste. Sie sind proportional der Frequenz sowie der Fläche der durchlaufenen Hystereseschleife. Zur Minimierung wird eine enge Hystereseschleife mit kleiner Koerzitivfeldstärke H_c und hoher Sättigungsremanenz B_r benötigt. Daher werden Materialien mit minimaler magnetokristalliner Anisotropie K_I und Magnetostriktion λ sowie mit hoher Sättigungsmagnetisierung M_s benötigt [Nauber 1988]. Die Restverluste sind dielektrischer Natur und tragen bei hohen Frequenzen ($> 500 \, \text{kHz}$) zu den Gesamtverlusten bei. Eine Erhöhung der Grenzfrequenz der MnZn-Ferrite minimiert diesen Verlustanteil, der von Relaxationserscheinungen und Resonanzeffekten bestimmt wird. Eine gezielte Auswahl der chemischen Zusammensetzung, der Rohstoffe sowie der Pulvermorphologie tragen zur Senkung der Gesamtverluste bei. Weiterhin lassen sich die Einzelbeiträge durch optimierte Gefügestrukturen (Sinterdichte \uparrow , Porosität \downarrow , homogene Phasenverteilung) minimieren [Sano 1989].

2.2 Gefügebildung und Mikrostruktur

2.2.1 Sinterstadien und Sinterprozess des Festphasensinterns

Grundsätzlich kann man den Gesamtprozess des Sinterns in drei Teilstadien unterteilen und anhand des in situ vorherrschenden Gefüge (Dichte/Theoretische Dichte (TD)) charakterisieren [Geguzin 1973, Schatt 2002]:

- I Früh- oder Anfangsstadium (5% Schwindung bez. Gründichte),
- II Mittel- oder Hauptstadium (bis 95% TD)
- III Spät- oder Endstadium (95 - 100% TD).

Unter Sintern versteht man in der keramischen Terminologie die Verfestigung und Verdichtung eines Grünkörpers⁽⁷⁾ bzw. Pulvers zu einem kompakten Werkstoff infolge einer Temperaturbehandlung. Dabei schmelzen nicht alle Komponenten auf, so dass die äußere Form erhalten bleibt. Es soll ein homogener und rissfreier Werkstoff mit möglichst feinkristallinem Gefüge und minimierter Porosität entstehen. Die treibende Kraft der Sinterung ist die Oberflächen- und Grenzflächenenergie, die durch Kornwachstum und Porenschrumpfung abnimmt (Minimum der freien Enthalpie). Beim Sinterprozess führen die Mechanismen des Massentransportes und die Prozesskinetik zu Kornwachstum und Verdichtung. An Hand der momentan vorherrschenden Gefüge kann jedes Sinterstadium mit einem idealen geometrischen Modell charakterisiert werden.

⁽⁷⁾ Grünlinge oder Grünkörper sind granuliert und gepresste Pulverprobekörper vor dem Sinterprozess

I Früh- oder Anfangsstadium

An den Berührungsstellen der grünverdichteten Pulverpackung bilden sich Sinterhalse aus und die Poren runden sich ab. Dabei werden Fehler und Spannungen abgebaut. Massentransportprozesse können entweder mit oder ohne Schwindung ablaufen (*Abb. 2.10*). Bei der keramischen Sinterung dominieren in erster Linie Diffusions- und Verdampfungskondensationsmechanismen [Shaw 1989] (*Abb. 2.11*). Dabei unterscheiden sich Oberflächen-, Grenzflächen- und Volumendiffusion in ihrer Geschwindigkeit. Die Leerstellenkonzentration beeinflusst die Diffusion sehr stark. Diese ist im Korninneren geringer als an gekrümmten Oberflächen (Sinterhalse mit kleinen Radien). Durch dieses Konzentrationsgefälle wird eine Leerstellendiffusion verursacht, die mit einer Materialwanderung in entgegengesetzter Richtung verknüpft ist.

II Mittel- oder Hauptstadium

In diesem Bereich nähern sich die Partikelkörner auf Grund des Zusammenwachsens der Sinterhalse an. Die Geometrie des Probekörpers ändert sich und benachbarte Sinterhalse gehen ineinander über. Zu Beginn besteht immer noch eine offene Porosität (ca. 20 %), die durch Porenschrumpfung und Koaleszenz⁽⁸⁾ im Laufe des Prozesses abnimmt. Weiterhin findet Kristallwachstum statt, so dass einzelne Partikel nicht mehr voneinander unterschieden werden können. An dieser Stelle können kornwachstumshemmende Additive wirken, um kleine Korngrößen im

⁽⁸⁾ Koaleszenz: Verhalten von tröpfchenförmigen flüssigen Stoffen auf Grund unterschiedlicher Oberflächenspannungen und Verbindungskräfte (Ladungen), Minimierung der Oberfläche unter der Bildung größerer Tropfen

Gefüge zu erzielen. Das Stadium beinhaltet den größten Anteil an Schrumpfungs- und Verdichtungsprozessen, die sich hauptsächlich durch Volumen- und Korngrenzendiffusion als Transportmechanismen vollziehen.

III Spät- oder Endstadium

Im Endstadium erreicht der Probekörper hauptsächlich durch Leerstellendiffusion die größte Verdichtung. Die endgültige Materialzusammensetzung stellt sich ein. Verunreinigungen, Poren und Fremdeinschlüsse behindern das Kornwachstum und die Endkorngröße entsteht. Poren, die sich in Folge des Kornwachstums im Inneren der Kristallite befinden, können nur noch durch sehr langsam ablaufende Volumendiffusion entfernt werden (Restporosität). Zudem kann ein diskontinuierliches Wachstum einzelner Körner (Riesenkornwachstum) beobachtet werden, was zu einem Duplexgefüge führen kann. Dieser Prozess kann auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet werden. Eine inhomogene Gründichte, Kornverteilung und Porenkoaleszenz begünstigen dieses Verhalten.

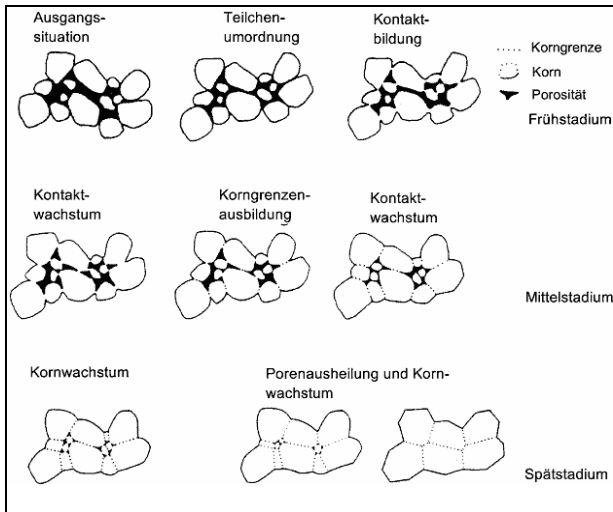


Abb. 2.10: Darstellung der im Sinterprozess ablaufenden Mechanismen [Int1]

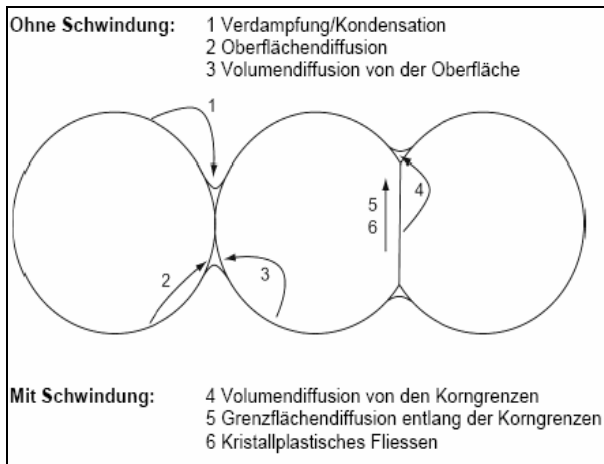


Abb. 2.11: Mögliche Materialtransportphänomene während des Sinterprozesses [Rahaman 1995]

2.2.2 Sinterstadien und Sinterprozess des Flüssigphasensinterns

Beim Flüssigphasensintern werden Additive zugesetzt, welche bei Erreichen der Sintertemperatur flüssige Phasen bilden. Die Zusätze beeinflussen das Kornwachstum und die Verdichtung. Verschiedene Faktoren wie Mengenanteil der Flüssigphase, Löslichkeit des Feststoffes in der Flüssigphase und Benetzungsverhalten des Feststoffes beeinflussen das Verdichtungsverhalten [German 1985]. Auch der Prozess des Flüssigphasensinterns gliedert sich in drei Teilstadien:

I Früh- oder Anfangsstadium

Bei Anwesenheit einer Flüssigphase kann eine Umlagerung der Teilchen beobachtet werden, was zu einer Erhöhung der Packungsdichte führt. Je größer der Volumenanteil an Flüssigphase ist, um so mehr wird das Schwindungsverhalten beeinflusst. Eine verminderte Grundichte und unregelmäßig geformte Partikel wirken negativ auf das Schwindungsverhalten.

II Mittel- oder Hauptstadium

Je kleiner die Schwindungsrate durch Teilchenumlagerung wird, umso stärker treten Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse des Feststoffes auf. Aufgrund der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Teilchenradius wachsen große Körner auf Kosten der kleinen Körner. Dieser Prozess, der auch Ostwald-Reifung genannt wird, hat zur Folge, dass größere Körner mit größerem Abstand gebildet werden. Im Gegenzug wird das Porenvolumen, auf Grund diffusionsbedingter Änderung der Kornform, minimiert und die Kornabstände gesenkt.

III Spät- oder Endstadium

Im Prozess des sogenannten Skelettsinterns findet nur noch eine kleine, durch Festphasensinterung begünstigte, Verdichtung statt. In diesem Prozessstadium dominiert vorrangig die Korngrenzendiffusion.

Im Sinterprozess für MnZn-Ferrit werden Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes angewandt. Daher erfolgt im reinen Ferritmaterial der Sinterprozess überwiegend durch Festkörperdiffusion. Additiv- und Dotierungskomponenten unterliegen dem Prozess der Flüssigphasensinterung.

2.2.3 Gefügedesign und Mikrostrukturmodellierung

Wie schon mehrfach gezeigt kommt bei der Entwicklung verlustleistungsarmer MnZn-Ferrite der Gefüge- bzw. Mikrostrukturmodellierung eine sehr bedeutende Rolle zu. In Abhängigkeit von der Korngröße (KG), der Gefügehomoogenität und der Beschaffenheit der Korngrenze und des Kornes können die physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden. Um die Magnetisierungsverluste abzusenken, sind folgende Anforderungen an das Gefüge zu stellen [Dreikorn 2005]:

- dichte Mikrostruktur und keine Fremdphasen und Porenagglomerate
- gleichmäßige Korngrößenverteilung (kein Duplexgefüge, keine multimodale Verteilung)

- geringes Porenvolumen, da dies eine Behinderung der Blochwandbeweglichkeit (Blochwand-Pinning) zur Folge hat ; μ_i und B_S werden kleiner und Hystereseverluste P_H werden erhöht
- möglichst feinkörniges Gefüge (KG ca. 4 – 10 μm) zum Absenken der Wirbelstromverluste P_E [Zaag 1993]
- keine $KG < 4 \mu\text{m}$; hier liegt der Bereich der Eindomänenkörner, was eine rapide Verschlechterung der Verluste bedingt
- hochohmige Korngrenzen zur Reduzierung der Wirbelstromverluste durch Optimierung der Segregation von Additiven in den Korngrenzen und korngrenzennahen Bereichen (beeinflusst durch Sinterregime, Pulveraufbereitung [Yasuhara 2000]).

2.2.4 Wirkungsweise von Dotierungen und Additivsystemen

Es ist bereits deutlich geworden, dass die Verlustleistung P_V durch Additive drastisch gesenkt werden kann. Im nachfolgenden Kapitel 3 werden die Ergebnisse einer ausführlichen Literaturrecherche zu der Wirkungsweise von Dotierungen im Materialsystem MnZn-Ferrit aufgezeigt. *Tab. 3.1* (vgl. Abschnitt 3.4) führt die einzelnen Dotierungen auf und nennt kurz ihre Wirkung auf verschiedene Eigenschaften.

3. Stand der Wissenschaft und Technik der MnZn-Ferrite

3.1 Anwendungsgebiete verlustarmer MnZn-Ferrite

Mit dem zunehmenden Bedarf der elektronischen Industrie steigt seit 1960 die Gesamtferritproduktion mit einem jährlich kalkulierten Marktzuwachs von ungefähr 6 % rapid an. Weichferritische Werkstoffe auf Basis des $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ Systems mit Spinellstruktur tragen überdurchschnittlich zu diesem positiven Trend bei und bieten eine große Anwendungsvielfalt. Es werden überwiegend weichmagnetische Ferritkerne für induktive Bauelemente gefertigt. Gemäß ihrer Funktion im elektronischen System werden diese Kerne in fünf Anwendergruppen eingeteilt [Lucke 2001, Spyker 2004]:

- Leistungsüberträger (Transformatoren in Schaltnetzteilen, kontaktlose Energieüberträger)
- Breitbandüberträger (Signalübertragung in Kommunikations- und Datennetzen)
- Resonanzkreisspulen (Oszillatorschaltungen, Filter, Entzerrerschaltungen)
- Induktive Sensoren (Näherungsschalter, Winkelsensoren)
- Folien zur Strahlenabsorption und Entstörung.

Infolge des Miniaturisierungstrends der letzten Jahrzehnte werden den Bauelementen höhere Arbeitsfrequenzen ($> 500 \text{ kHz}$), steigende Überträgerleistungen und eine höhere Integrationsfähigkeit abverlangt [Nauber 1984].

Der zunehmende Fortschritt in elektronischen Schaltungstechnologien hat die Zahl der weichferritischen Kernprodukte deutlich erhöht. Bei den Ferritherstellern existieren unterschiedlichste Kerngeometrien und -größen für ein weites Anwendungsspektrum.

3.2 Bruttozusammensetzung von MnZn-Ferriten

MnZn-Ferrite mit verlustarmen Eigenschaften für Leistungüberträger müssen wesentliche Anforderungen erfüllen [Nauber 1984, Ishino 1987, Michalowsky 1993, Lucke 2001]:

- geringe Kristallanisotropie ($K_I = 0$)
- geringe Sättigungsmagnetostriktion λ_s
- niedriger Verlustfaktor $\tan\delta$
- reduzierte Wirbelstromverluste (P_E) und Hystereseverluste (P_H)
- Temperaturlage des P_V -Minimums TKP_V (zwischen 25...100°C), um die Kerntemperatur nach oben zu begrenzen
- hohe Sättigungsinduktion $B_S \sim 500$ mT bei 25°C
- hohe Curietemperatur T_C , hohe Permeabilität μ_i (≥ 2000 bei 200 mT, 25 kHz).

Den für diese Anforderungen in Frage kommenden Zusammensetzungsbereich kann man im Dreistoffsystem $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ folgendermaßen quantifizieren (*Abb. 3.1*): 32 – 37 Mol% MnO, 9 – 15 Mol% ZnO und 53 – 54 Mol% Fe_2O_3 .

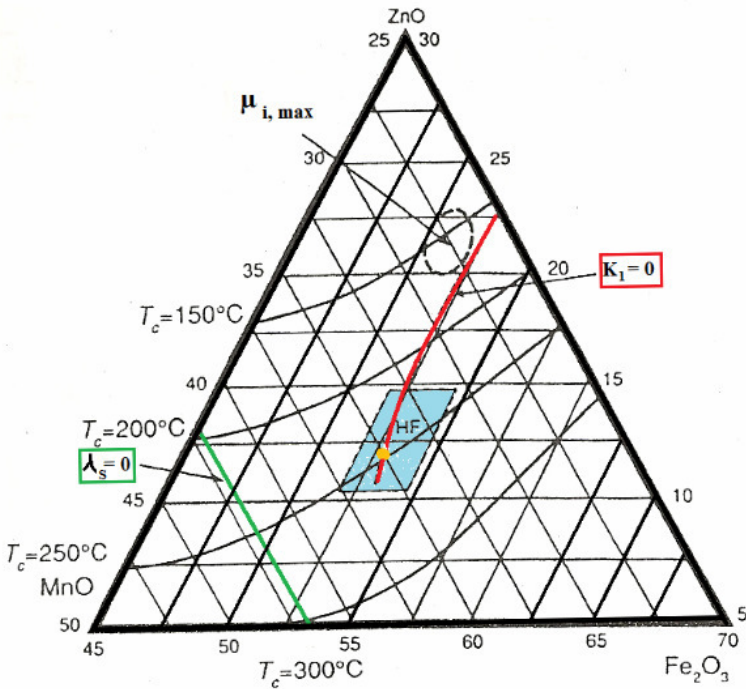


Abb. 3.1: Dreistoffsystem $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ mit magnetischen Kennwertlinien [Hendricks 1991]

Aus einem vorangegangenen Projekt (VAFER) ging eine neue MnZn-Ferritwerkstoffqualität mit verlustleistungsarmem Charakter hervor. In diesem Projekt wurde eine Zusammensetzungsstudie in dem oben genannten Bereich durchgeführt. Besonders verlustleistungsarme Eigenschaften konnten mit der Verbindung: 35 Mol% MnO, 11,9 Mol% ZnO, 53,1 Mol% Fe_2O_3 erzielt werden [Töpfer 2003], welche auch Gegenstand dieser Arbeit ist (in Abb. 3.1 gelb markiert).

3.3 Verfahren zur Herstellung von MnZn-Ferritpulvern

Feinkörnige homogene Gefüge in der gesinterten Ferritkeramik sind Voraussetzung zur Verminderung der Verlustleistung. Der Einsatz nanodisperser MnZn-Ferritpulver unter Zusatz von Dotierungen lässt die Einstellung eines feinteiligen Keramikgefüges mit isolierenden Korngrenzenphasen erwarten bei gleichzeitigem Absenken der Sinteremperaturen aufgrund hoher Pulverreaktivität. Damit soll ein optimiertes Verlustleistungsverhalten der Bauteile bei erhöhten Arbeitsfrequenzen zwischen 500 kHz bis 1000 kHz erreicht werden. Das Potential von nanoskaligen Pulvern für Schlüsseltechnologien wird als äußerst hoch eingeschätzt [Abraham 2000]. Voraussetzung für eine effiziente Nutzung dieses Potenzials ist die Entwicklung von Methoden und Verfahren der wirtschaftlichen und reproduzierbaren Herstellung nanoskaliger Pulver mit enger Korngrößenverteilung.

In Kapitel 1 wurde bereits erwähnt, dass die Herstellung von Leistungsferriten auf zwei unterschiedlichen Präparationswegen erfolgen kann. *Abb. 3.2* zeigt schematisch das top-down sowie das bottom-up Prinzip zur Herstellung nanodisperser Ferritpulver. Das in dieser Arbeit verfolgte bottom-up Prinzip geht von quasimolekularen Precursoren aus, die durch nasschemische Verfahren präpariert werden. Durch ausschließlich thermische Behandlung bei niedrigen Temperaturen (80 - 500°C) werden nanoskalige Ferritpulver erzeugt. Ohne aufwändigen Mahlprozess werden Pulverpartikel im Größenbereich von 10 nm bis 500 nm durch gesteuerte Fällbedingungen bzw. einen thermischen Zersetzungsprozess eingestellt [Rozman 1995].

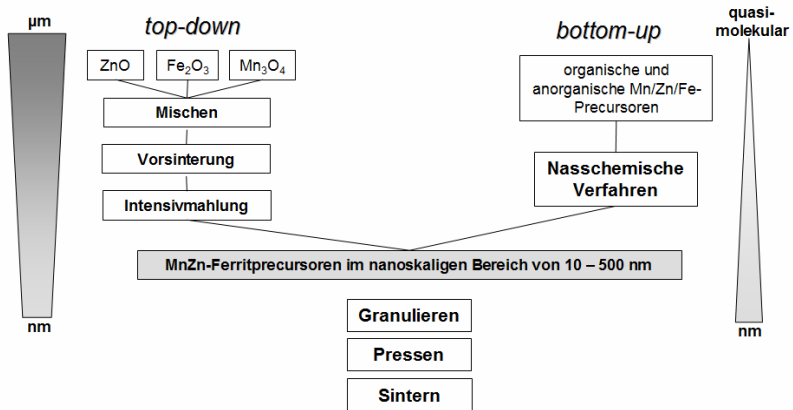


Abb. 3.2: Synthesestrategien zur Herstellung von MnZn-Ferriten unter Verwendung nanoskaliger Oxidpulver [Gablenz 2006]

Die Herstellung nanodisperser MnZn-Ferritpulver durch chemische Methoden ist ansatzweise in der Literatur beschrieben. Ultrafeine Ferritpulver lassen sich durch chemische Fällungsverfahren herstellen [Sainamthip 1988]. Eine weitere viel versprechende Synthesemethode ist die Oxalatfällung. Bereits 1967 synthetisierte WICKHAM verschiedene Metall-Eisen-Oxide aus Mischkristalloxalaten [Wickham 1967]. 1973 beschäftigten sich DEYRIEUX et al. mit der kristallinen Struktur einiger Metalloxalate [Deyrieux 1969, 1973]. Durch einen kontrollierten thermischen Zersetzungsprozess [Mohamed 2005] kann die Primärpartikelgröße in einem großen Bereich variieren [Gabal 2004] und der Phasenbestand eingestellt werden [Bremer 1992, Lee 2008]. Dieses Verfahren verspricht eine hohe chemische Pulverreinheit und Stöchiometrie-konstanz für MnZn-Ferritwerkstoffe. Untersuchungen komplexer

Mischkristalloxide (z.B. NiCu-Manganite) aus Oxalaten sind beschrieben [Drouet 1999]. Bei den nasschemischen MnZn-Ferritsynthesen sind gleichbedeutend die Verfahren der Hydroxidfällung und Karbonatfällung zu erwähnen. Die Hydroxidfällung ist eine bekannte Methode, mit der nanoskalige MnZn-Ferritpulver für Ferrofluide hergestellt werden können [Auzans 1999]. Dabei konnten sehr gute magnetische Eigenschaften erzielt werden [Sakano 2000, Arulmurugan 2005]. ZACHARIAS et al. berichten von zufriedenstellenden Eigenschaften gesinterter MnZn-Ferritkeramiken aus hydroxidgefällten Pulverchargen [Zacharias 1979]. Bis auf die Pulverpräparationsversuche von BARTH sind keine Literaturstellen bekannt, die MnZn-Ferrite mit Hilfe der Karbonathydroxidfällung herstellen [Barth 2003]. Jedoch berichten UZUNOVA et al. und AHN et al. von einer erfolgreichen Herstellung anderer nanoskaliger Mischoxide geringer Agglomeration und hoher Dispersion mit dieser Mischfällungsmethode [Uzunova 1993, Ahn 2003].

Ein alternatives Verfahren besteht in der hydrothermalen Herstellung der Pulver mit mittlerem Partikeldurchmesser von 20 nm und sphärischer Morphologie [Komarneni 1988]. Daraus wurden nach Sinterung bei 1200°C homogene Gefüge mit 6 - 10 µm Korngröße erhalten [Makovec 1999]. Dieses Verfahren führt zu einer Verbesserung der P_V -Werte bei 400 kHz [Yamamoto 1997].

Die Herstellung nanoskaliger Magnesiumferritpulver nach dem Sol-Gel-Verfahren (Pecchini-Methode [Pecchini 1967]) und das Sintern bei niedrigen Temperaturen wurden erprobt [Candeia 2006]. SALE et al. zeigten, dass nanoskalige MnZn-Ferritpulver mit geringen Verlustleistungen

über den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden können [Sale 1995]. Der Nachweis einer deutlich geringeren Verlustleistung im Vergleich zu konventionell hergestellten Kernen ist bereits gelungen [Fan 1997, Thakur 2003].

Die Mikroemulsionstechnik wurde kürzlich zur Präparation nanodisperser MnZn-Ferritpulver angewendet [Kosak 2004, Poddar 2005, Morrison 2003, Yener 2001, Mathew 2007]. Mit dieser Methode können sphärische Partikel mit einer engen Korngrößenverteilung hergestellt werden [Wang 1997]. Gesteuert wird die Partikelgröße durch die Fälltemperatur und die Zusammensetzung der Reaktionslösung [Zulauf 1997].

Ein sehr modernes und einfaches Herstellungsverfahren von nanoskaligen Pulver ist die Polyol-Methode [Caruntu 2007]. Durch Temperaturbehandlung einer Metallsalzlösung in Polyolen können Nanopartikel mit sehr kleinen Durchmessern (ca. 5 bis 10 nm) erzeugt werden [Raj 1995]. Studien zur Herstellung von einfachen [Feldmann 2001, Feldmann 2004, Huang 2005, Cai 2007], aber auch komplexen Oxidsystemen [Hanh 2003, Duong 2006] sind betrieben worden. Die interessanten magnetischen Eigenschaften der Nanopulver beruhen auf einem metastabilen Zwangszustand der Kationen, der erst bei Temperaturen über 500°C durch Umordnungsprozesse im Spinellgitter verschwindet [Upadhyay 2001]. BEJI et al. berichten von einer erfolgreichen Synthese von ultrafeinen, superparamagnetischen MnZn-Ferritpulvern mit einer schmalen Korngrößenverteilung und einem geringen Agglomerationsverhalten [Beji 2005]. Thermische Zersetzung von Mn-, Zn-, und Fe-Nitratlösungen in Sprühtürmen liefert Ferritpulver. Dabei entstehen etwa 100 µm große

Granulate. Die Primärteilchengröße liegt im Bereich von 500 nm bis 1 μm . Das Verfahren wurde bereits technisch umgesetzt. Pulver werden von japanischen Firmen angeboten [Ruthner 1977].

Die Verbrennung von in wässrigen bzw. organischen Medien gelösten Precursoren in einer Knallgasflamme (Flammenpyrolyse) wurde bereits zur Präparation nanodisperser Oxidpulver (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Perowskite, Mn- und Mg-Spinelle [Vital 2007]) eingesetzt.

Die hergestellten MnZn-Ferritpulver werden weiterführend homogenisiert und kompaktiert. Eine kontrollierte Sinterführung ermöglicht MnZn-Ferritwerkstoffe mit optimierten Eigenschaften.

3.4 Einfluss oxidischer Additivsysteme

Die Beschaffenheit der Mikrostrukturen und Kationenverteilung von MnZn-Ferriten sind wichtige Parameter, die die magnetischen und elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Die Wirkungsweise von Additiven kann mit zwei Mechanismen erklärt werden [Hendricks 1991]:

- a) Anreicherung in der Korngrenze und Steuerung von Kornwachstum, Gefügeentwicklung sowie Beeinflussung des Korngrenzenwiderstandes
- b) Anreicherung im Korn und Änderung der Kationenverteilung im Spinellgitter und damit Beeinflussung magnetischer und elektrischer Eigenschaften.

Die Hauptkriterien zur Auswahl der Dotierung sind die Wertigkeit und die

Löslichkeit im Ferritwerkstoff. Diese sind eng mit der Korngrenzenmobilität verbunden. Dabei spielt die Stofflöslichkeit innerhalb der Grenzen und im Korn eine bedeutende Rolle. Somit ist eine Verbesserung der Eigenschaften nur zu erwarten, wenn die Dotierungskonzentration unter der Löslichkeitsgrenze im festen Zustand liegt [Shokrollahi 2007].

Zur Steuerung der Gefügebildung bzw. der intrinsischen Eigenschaften der Ferrite werden verschiedene Dotierungen eingesetzt. Generell werden CaO und SiO₂ als Basisdotierungen zur Einstellung der Zielkorngroße und zur Ausbildung hochhohmiger, korngrenzennaher Bereiche mit dem Ziel der Minimierung der Wirbelstromverluste zugegeben [Majima 1992, Žnidaršič 1999]. SiO₂ in geringen Mengen (< 0,05 Ma.%) behindert das Kornwachstum und erhöht die Widerstandseigenschaften [Jain 1978]. Die Zugabe von chemisch hochreaktivem Nano-SiO₂ verstärkt diesen Effekt [Nie 2003]. Größere Zusatzmengen dagegen führen zu einem unkontrollierten Riesenkornwachstum (sog. Duplex-Struktur), welches sich unvorteilhaft auf die Gesamtverluste auswirkt [Akashi 1961]. Die Literatur berichtet weiterhin, dass sich bei der simultanen Zugabe der Basisdotierungen CaO und SiO₂ Optima der Werkstoffeigenschaften durch calziumsilikatische amorphe oder kristalline Korngrenzenphasen ausbilden [Jeong 2000, Akashi 1961]. In Abhängigkeit der Zusammensetzung können bei verlustleistungsarmen MnZn-Ferriten Additivkonzentrationen bis zu 0,2 Ma.% zum Einsatz kommen [Shokrollahi 2007].

Andere wirksame Zusätze wie Nb₂O₅, ZrO₂ oder V₂O₅ werden zur Unterdrückung von Kornwachstum und zur Beeinflussung der Korngrenzeigenschaften eingesetzt. Nb₂O₅ beispielsweise verursacht im

Bereich von 0,02 Ma.% bis 0,04 Ma.% eine Minimierung des Porenanteils und die Zunahme der Gefügehomoogenität [Zaspalis 2002]. Ein Absenken des Gesamtverlustes durch Zugabe von Nb_2O_5 ist bekannt [Inaba 1996]. Auch die Zudotierung mit V_2O_5 verbessert die Verlusteigenschaften (0,02 Ma.% bis 0,05 Ma%) und ermöglicht auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes (670°C) ein beachtliches Absenken der Sintertemperatur für MnZn-Ferrite [Chen 2001]. V_2O_5 als Flüssigphasensinterer wirkt auf die Korngrenzenmobilität und damit auf Diffusionsvorgänge während des Sinterprozesses. Eine andere Klasse von Dotierungen wird im Spinellgitter eingebaut, wodurch z.B. die elektrischen Bulk-Eigenschaften des Ferrits gesteuert werden können. So ist durch Zugabe von SnO_2 und TiO_2 eine Verringerung der Kernverluste erreicht worden [Johnson 1979, Aiping 2006, Ohiai 1997, König 1974, Stijntjes 1970]. Schließlich kann davon ausgegangen werden, dass eine simultane Verwendung von Dotierungen dieser Art einen noch höheren Beitrag zur Senkung der Verluste nach sich zieht. *Tab. 3.1* fasst die möglichen Dotanten und ihre Wirkungsweise auf intrinsische Eigenschaften zusammen [Rossel 1999, Dreyer 1997].

Tab. 3.1: *Arten von Dotierungen und ihre Wirkungsweise auf die Mikrostruktur von MnZn-Ferriten*

Gruppe	Bestandteile/Zusätze	Effekte	Bemerkungen
1	CaO, SiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , SnO ₂	erhöhen den elektrischen Widerstand und die Sinterdichte	optimale Menge hängt von Korngröße ab
2	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , In ₂ O ₃ , MoO ₃	beschleunigen Kornwachstum	bei hohen Sintertemperaturen
3	CaO, Ta ₂ O ₅ , ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃	unterdrücken Kornwachstum	für verlustarme Werkstoffe
4	CoO, SnO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, NiO, CuO	werden im Spinellgitter eingebaut	Einfluss auf Permeabilität, Sättigungsmagnetisierung, Curie-Temperatur, Kristallanisotropie

Einige Dotierungen bilden flüssig- oder niedrigschmelzende Phasen und verändern damit die Diffusionseigenschaften und Korngrenzenbeweglichkeit sowie die magnetischen Eigenschaften. Vor allem durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der Additive (Mischdotierungen) kommt es zu einem Potenzierungseffekt, der die Verlustleistung enorm absenkt. Diese Tatsache nimmt für die Entwicklung neuer MnZn-Ferritwerkstoffqualitäten eine sehr bedeutende Rolle ein und verbessert die Eigenschaften [Žnidaršič 1999].

3.5 Sinterprozess und Defektstruktur

MnZn-Ferritkeramiken werden bei Temperaturen von 1200°C bis 1400°C gesintert. Der Phasenbestand der MnZn-Ferrite ist an Luft nur bei hohen Temperaturen stabil. Bei Temperaturerniedrigung verschiebt sich die obere Phasengrenze des Stabilitätsbereichs des Spinells zu kleineren Sauerstoffpartialdrücken. Um eine α -Fe₂O₃-Ausscheidung zu vermeiden, muss der Sauerstoffpartialdruck bei der Abkühlung der Proben kontrolliert verringert werden. Damit wird nach einer isothermen Sinterphase bei Sintertemperatur T_s der eingestellte Phasenbestand bis auf Raumtemperatur beibehalten. Phasendiagramme, die eine kontrollierte Abkühlung von MnZn-Ferritwerkstoffen darstellen, wurden durch BLANK und MORINEAU erstellt [Blank 1961, Morineau 1975]. Mit der aufgestellten BLANK'schen Gleichung (Gl. 3.1) werden auch heute noch alle Sinterregimes für die MnZn-Ferritherstellung berechnet und die Atmosphärenparameter festgelegt (in Abb. 3.3 orange schraffiert).

$$\ln p_{O_2} = a - \frac{b}{T} \quad (3.1)$$

(a, b : Atmosphärenparameter)

Durch neuere Untersuchungsergebnisse von TÖPFER bezüglich der Defektstruktur in MnZn-Ferriten wurden neue Phasengrenzen der Spinellstruktur ermittelt [Töpfer 2004]. Abb. 3.3 zeigt das erweiterte Phasendiagramm (p_{O_2} -T-Diagramm) für die kontrollierte Sinterführung von MnZn-Ferriten.

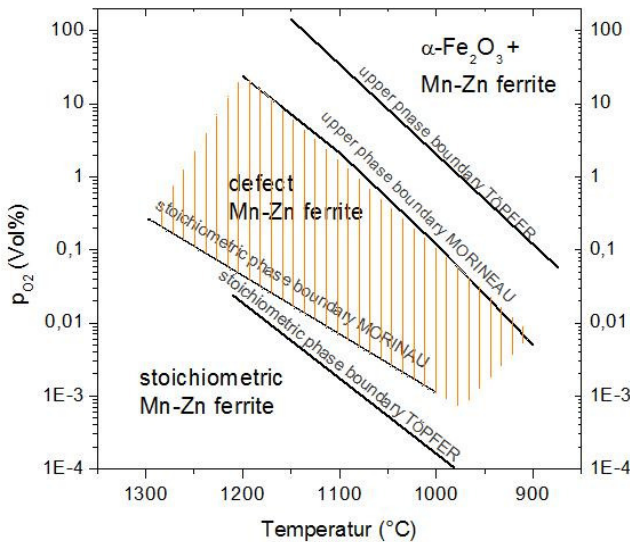
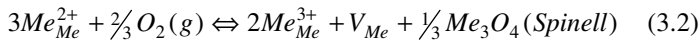


Abb. 3.3: Phasendiagramm MnZn-Ferrit in Abhängigkeit von p_{O_2} und Temperatur [Gablenz 2005]

Weiterhin ist bekannt, dass der Spinell bei vorgegebenem Kationenverhältnis und konstanter Temperatur eine definierte Phasenbreite (Defekt MnZn-Ferrit) hat, d.h. er existiert in einem bestimmten Bereich des Sauerstoffpartialdruckes mit einer typischen Punktfehlerordnung. Damit wird die Stöchiometrieabweichung des Spinells $(Me_xFe_{1-x})_{3-δ}O_4$ und damit gleichfalls das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} eingestellt. So lässt sich z.B. für den MnZn-Ferrit mit 35 Mol% MnO, 53,1 Mol% Fe_2O_3 , Rest ZnO (in Abb. 2.3 durch gelben Punkt gekennzeichnet) die Zusammensetzung des stöchiometrischen Spinells $Zn_{0,233}^{2+}Mn_{0,686}^{2+}Fe_{0,081}^{2+}Fe_{2,000}^{3+}O_{4,000}$ mit einem bestimmten Anteil Fe^{2+} berechnen (1,94 Gew.% Fe^{2+}). Unter der Annahme,

dass bei einem höherem Sauerstoffpartialdruck an der oberen Phasengrenze Fe komplett als Fe^{3+} vorliegt, ergibt sich $\text{Zn}_{0,231}^{2+}\text{Mn}_{0,679}^{2+}\text{Fe}_{2,060}^{3+} \square_{0,030}\text{O}_{4,000}$ als Grenzzusammensetzung mit maximaler Defektkonzentration (0 Gew.% Fe^{2+}) [Töpfer 2004, Töpfer 2005]. Die Defektchemie der MnZn-Ferrite wurde von MORINEAU und PAULUS untersucht [Morineau 1975]. Sie lieferten den Beweis, dass Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und der im Ferrit vorherrschende Fe^{2+} -Gehalt in Zusammenhang stehen. Damit muss der Sinterprozess an Hand der bekannten Thermodynamik zur Defektchemie unter vorgegebenen Rahmenbedingungen geführt und kontrolliert werden (Anwendung spezieller Sinteröfen mit kontrollierter Gasatmosphäre, experimentelles Bestimmen der Atmosphärenparameter a und b).

Später wurde gezeigt [Töpfer 2004, Gablenz 2005], dass im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke Kationenvakanzen V_{Me} die dominierende Defektspezies sind.



Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken dominiert ein anderer Defektbildungsmechanismus und Kationen werden auf Zwischengitterpositionen Me_I^{n+} (V_I ist Zwischengittervakanz) eingebaut.



Aus der Annahme, dass beide Defektarten die dominierenden Punktdefekte sind, resultiert für $\text{Me}_{3-\delta}\text{O}_4$ eine Stöchiometrieabweichung δ .

$$\delta = [V_{\text{Me}}] - [Me_I^{n+}] \quad (3.4)$$

Der Bereich der stöchiometrischen Spinellzusammensetzung wurde als Funktion von T und p_{O_2} abgeleitet und ist als Linie in *Abb. 3.3* eingetragen. Die Defektstruktur in MnZn-Ferriten ist Ursache für viele im Werkstoff existierende magnetische und strukturelle Mechanismen.

Abschließend ist festzustellen, dass in den letzten Jahrzehnten stets neue Entwicklungstrends mit verlustleistungsarmen MnZn-Ferriten gesetzt und neue Eigenschaftshorizonte geschaffen wurden. In der Literatur sind viele Informationen zu diesem Werkstoffsystem zu finden, doch auf Grund des stets wachsenden Miniaturisierungstrends der Elektroindustrie müssen neue Werkstoffqualitäten geschaffen werden.

Bisher liegen kaum systematische Studien über die Herstellung nanodisperser MnZn-Ferritpulver sowie über deren Umsetzung in gesinterte Weichferritkeramiken mit feinteiliger Gefügestruktur vor. Die Herstellung von MnZn-Ferriten auf Basis nanodisperser Pulver mit geringer Verlustleistung für den Einsatz mit Arbeitsfrequenzen von $> 500 \text{ kHz}$ ist Gegenstand intensiver internationaler Forschungsarbeit (siehe *Tab. 1.1*).

4. Experimentelle Methoden

4.1 Charakterisierung der Pulvereigenschaften

4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung des Phasenbestandes wurde das Röntgendiffraktometer D5000 (Fa. *SIEMENS*) eingesetzt. Die Generatorspannung betrug 40 kV bei einem gleichzeitig anliegenden Röhrenstrom von 50 mA. Zur Anwendung kamen eine Cu-Feinstruktur-Röntgenröhre vom Typ FK 60-40 und ein Szintillationszähler als Detektor. Die Röntgendiffraktogramme wurden in einem 2Θ -Winkelbereich von 10° bis 70° aufgenommen. Mit dem für Pulvermessungen anwendungstypischen Bragg-Brentano-Prinzip wird die einfallende Röntgenstrahlung nach der BRAGGschen Gleichung (Gl. 4.1) an den Netzebenen der Probe reflektiert (Abb. 4.1).

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Übersichtsmessungen wurden grundsätzlich mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und einer Detektierzeit von zwei Sekunden pro Messschritt gemessen. Für ausführliche Analysen zur Gitterkonstantenbestimmung und Berechnung der Kristallitdurchmesser d_{XRD} wurde die Detektierzeit auf acht Sekunden pro Messschritt erhöht, um eine höhere Auflösung zu erreichen. Die Probenpulver wurden plan auf einem Probenhalter präpariert. Eine anschließende Phasenanalyse wurde mit Standardmustern des Joint Committee on Powder Diffraction Data Standards (JCPDS) verglichen und

ausgewertet. Zur Berechnung der Gitterkonstanten a_0 wurde das Rietveld - Analyseprogramm TOPAS-R verwendet. Die notwendigen elektronischen Daten (CIF-File⁽¹⁾) zur Erzeugung von Auswertungsfiles stammen aus der PDF-2 (engl.: powder diffraction files) Datenbank (JPDS-ICDD 1997).

Eine geringe Kristallitgröße und ein geringer Kristallinitätsanteil haben eine Peakverbreiterung der Reflexe zur Folge. Mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung (Gl. 4.2) kann eine Partikelgröße d_{XRD} ermittelt werden.

$$d_{XRD} = \frac{k \cdot \lambda}{(\beta_m - \beta_a) \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der Strahlenwellenlänge λ , dem Beugungswinkel θ , der gemessenen Peakverbreiterung β_m (sogenannte Halbwertsbreite HWB) sowie dem mittleren Durchmesser kohärenter Streubereiche her [West 1998]. β_a ist eine apparativ verursachte Peakverbreiterung ($\beta_{a(Siemens\ D5000)} = 0,08^\circ$), die subtrahiert werden muss. Die SCHERRER-Konstante ist $k = 0,89$ [Neff 1962]. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm Peakfit (Fa. *SCIENTIFIC SOLUTION*) angepasst und β_m bestimmt.

⁽¹⁾ CIF...Crystallographic Information File, Archivierungsdatei für Strukturdaten aus JPDS-ICDD

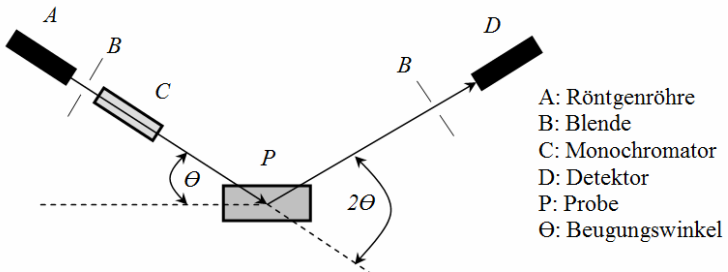


Abb. 4.1: *Prinzipskizze eines Röntgendiffraktometers [Dutz 2008]*

4.1.2 Thermische Analysemethoden (DTA⁽²⁾/TG⁽³⁾)

Phasenübergänge und Zersetzungsprozesse wurden mit Hilfe der Differentiellen Thermischen Analyse charakterisiert. Die Messung basiert auf dem Temperaturunterschied einer Probe und einer Referenzsubstanz. Dabei weist die Referenzsubstanz im untersuchten Temperaturbereich keine Änderungen auf. Bei stetiger Energiezufuhr (Wärme) wird über Temperaturfühler die Temperatur unter beiden Platintiegeln (Probe und Referenz) gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Dies führt zu materialspezifischen Energieumsätzen (endo- oder exotherm), z.B. bei Phasenübergängen oder Verlust von Oberflächenanhaftungen. Mit einem integrierten Wägesystem können die thermogravimetrischen Änderungen gemessen werden.

Die Analysemessungen wurden an einer Apparatur vom Typ DTA/TG 92 (Fa. SETARAM Instrumentation) durchgeführt. Als Referenzmaterial wurde Al_2O_3 -Pulver verwendet. Es wurden Messungen an Luft bzw., zur Studie

⁽²⁾ DTA... Differenzthermoanalyse

⁽³⁾ TG... Thermogravimetrie

des Sinterverhaltens, in einer kontrollierten Gasatmosphäre (N_2/O_2) durchgeführt. Die Gasdosierung erfolgte durch eine WMR-4000 (Fa. *WESTPHAL Mess- und Regeltechnik*) Steuereinheit und durch einen Mass-Flow[®] Controller (MFC Fa. *MKS*). Für die Messung des Partialdruckes wurde eine Sauerstoffkontrollsonde der Firma *ZIROX[®]* verwendet. Die elektronische Datenerfassung erfolgte mit einer Software des Hermsdorfer Institutes für Technische Keramik e.V. (HITK). Eine schematische Skizze des Apparateaufbaus zeigt *Abb. 4.2*.

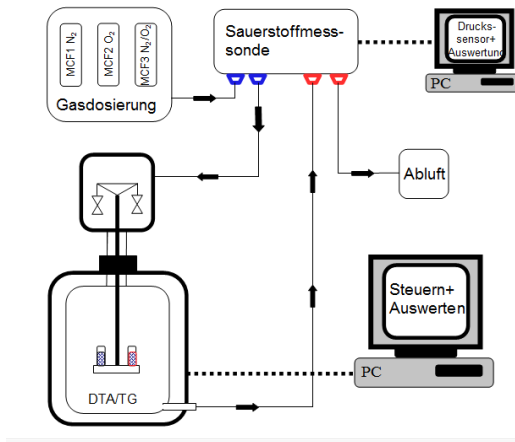


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau einer DTA/TG mit Gasdosierung

4.1.3 Lasergranulometrie

Die Untersuchung der Wirkungsweise und des Einflusses der Homogenisierungsprozessdauer (vgl. Abschnitt 5.4.1) auf die Partikelgröße wurde mit Hilfe eines Lasergranulometers vom Typ Mastersizer 2000 (Fa.

MALVERN Instruments) durchgeführt. Dazu wurden ca. 0,2 bis 0,5 ml Suspensionslösung mit 50 ml einer 0,2 Ma.-%-igen Natriumpyrophosphat (Napoly-Lösung) versetzt und mit Ultraschall (ca. 60 Sekunden) behandelt. Diese Dispersion wurde in die automatische Dispergiereinheit Hydro2000, ebenfalls der Fa. *MALVERN Instruments*, eingetropft und so dem Messsystem zugeführt.

Das Messprinzip beruht auf Lichtstreuung, die durch die dispergierten Partikel verursacht wird. Der Streuwinkel des am Partikel gestreuten Lichtstrahles korreliert mit der Teilchengröße. Die Detektion der Lichtstreuung erfolgt nach der MIE⁽⁴⁾-Theorie (Brechungsindex von Ferriten liegt bei 2,94).

Die Partikel werden zwischen fokussierender Linsenoptik und Laserstrahl geführt. Das entstehende Streulichtfeld wird mehrfach detektiert. Dabei erfolgt die Größenbestimmung der Partikel (Betrachtung des d_{50} -Wert⁽⁵⁾) ohne Projektion der Partikel auf den Detektor. Somit werden große Winkelbereiche ($> 10^\circ$) erfasst und diese ermöglichen eine genauere Messung in Partikelgrößenbereichen von 20 nm bis 100 μm . Das Streubild in dieser Anordnung hängt vom Detektorabstand d ab und dem Bereich x , durch den die Partikel fließen. Dieser muss möglichst klein sein, um die Messgenauigkeit zu wahren (*Abb. 4.3*).

⁽⁴⁾ MIE-Theorie: Streuung einer elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln, benannt nach GUSTAV MIE

⁽⁵⁾ d_{50} -Wert = ist Maß für die mittlere Teilchengröße; 50 Vol.% der Probenpartikel sind feiner und die anderen 50% sind größer als d_{50}

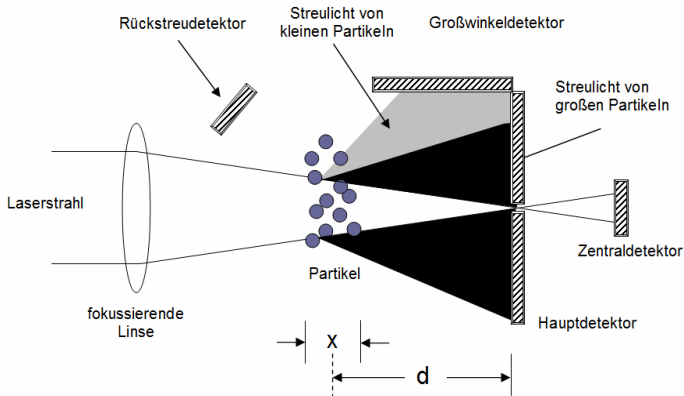


Abb. 4.3: Aufbau und Messprinzip der Lasergranulometrie [Dreikorn 2005]

4.1.4 Spezifische Oberflächenbestimmung

Zur Messung der spezifischen Oberfläche wurde das Gerät NOVA 2000 (Fa. *QUANTACHROM GmbH*) eingesetzt (Abb. 4.4). Die Tieftemperaturadsorption arbeitet nach dem Prinzip von BRUNAUER, EMMET UND TELLER (BET) und nutzt Flüssigstickstoff als Adsorptionsmedium.

Ein Ausheizprozess (ca. 250°C für 2 h) unter Vakuum soll gewährleisten, dass das Probenmaterial weitestgehend von anhaftenden Wassermolekülen und Adsorbaten befreit ist. Stickstoff wird über das zu untersuchende Probenmaterial geleitet. Aufgrund der niedrigen Temperatur ($T \sim -196^\circ\text{C}$) schwingen die Gasmoleküle weniger und benötigen weniger Anlagerungsfläche. In Abhängigkeit vom Gasdruck und der adsorbierten Gasmenge von der Probenoberfläche erhält man eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme. Aus dieser Messung resultiert eine spezifische Oberfläche A_0 , die sich nach Gl. 4.3 errechnet [Schatt 2002]. N_M bezeichnet

die Anzahl an Gasmolekülen pro m^3 Gas unter Normalbedingungen.

$$A_0 = \frac{V_A \cdot N_M \cdot F}{m} \quad (4.3)$$

(V_A : benötigtes Gasvolumen, N_M : für Stickstoff,

F : Flächenbedarf des Adsorbatmoleküls = $0,162 \text{ nm}^2$,

m : Einwaagemasse der Probe)

Aus A_0 kann man einen BET-äquivalenten Partikeldurchmesser d_{BET} errechnen (Gl. 4.4), der die theoretische Dichte⁽⁶⁾ $\rho_{\text{theoret.}}$ des Probenmaterials MnZn-Ferrit berücksichtigt. Dieser ist sehr stark idealisiert und beruht auf der Annahme sphärisch gleich großer Partikel.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{A_0 \cdot \rho_{\text{theoret}}} \quad (4.4)$$

Bei der Untersuchung von nanoskaligen Pulvern wird diese Methode bevorzugt eingesetzt. Auf Grund der Verwendung kleiner Gasmoleküle liefert diese Methode eine Primärpartikelgrößenangabe, auch wenn ein starkes Agglomerationsverhalten vorliegt. Durch Mehrfachbestimmung des d_{BET} konnte ein Messwertstreuung (mittlerer Fehler) von 10% ermittelt werden.

⁽⁶⁾ für MnZn-Ferrite $\rho_{\text{theoret.}} = 5,145 \text{ g/cm}^3$, entspricht der Dichte von Fanklinit (JCPDS 10-0467), zur statistischen Sicherheit kann für diesen idealisierten Wert ein mittlerer Fehler von < 1% angenommen werden

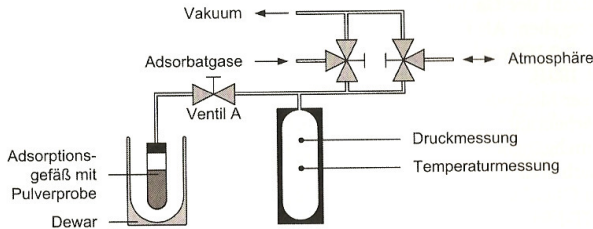


Abb. 4.4: Fließschema einer BET-Apparatur [Dutz 2008]

4.1.5 Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Beide Gerätetypen emittieren unter Vakuum Elektronen aus einer Kathode. Mittels einer Hochspannung werden die Elektronen beschleunigt und über elektromagnetische Linsen und Blenden auf die Probe fokussiert. Der Hauptunterschied liegt in der unterschiedlichen Art der Elektronendetektion. Beim REM werden Probekörper rasterförmig mit dem Elektronenstrahl abgetastet. Dabei werden Sekundär- (SE) und Primärelektronen (PE) aus der Probe emittiert. Diese werden detektiert und ergeben, über Potentialströme, ein mit Auflichtmikroskopie vergleichbares Bild.

Bei der TEM-Analyse werden die transmittierten Elektronen zur Bilderzeugung genutzt. Hierzu sind aber durchstrahlbare Proben notwendig, was bei Festkörpern einen erhöhten präparativen Aufwand bedeutet (Abb. 4.5). Eine vergleichende Zusammenfassung beider Geräte zeigt Tab. 4.1.

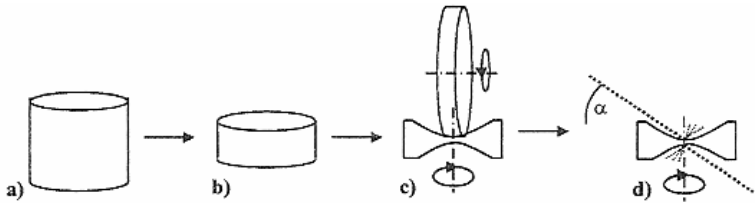


Abb. 4.5: Schematischer Verlauf der Probenpräparation von keramischen Festkörpern für TEM-Untersuchungen [Dreikorn 2005]
a) gestanzter Probenzylinder \varnothing 3 mm, b) nassgeschliffener Zylinder Höhe 150 μm , c) beidseitiges Einschlifen von Kalotten mit Dimpler (Fa. GATAN), d) beidseitiges Ionenätzen mit Ar-Ionen ($\alpha = 10^\circ - 15^\circ$, $U_{\text{Beschleunigung}} = 5 \text{ kV}$, Probenstrom 5 μA)

Vorrangig wurden diese Methoden zur Analyse der Partikelform und –größe nasschemisch hergestellter Pulverproben angewandt. Auf diese Weise konnten Aussagen zum Agglomerationsverhalten und der Partikelmorphologie gewonnen werden. Dazu diente ein REM DSM 940D (Fa. ZEISS Germany) und ein TEM JEM-3010 (Fa. JEOL).

Die Probenpräparation im REM erfolgte durch das Aufbringen der Pulverproben auf Kohlenstoff-Pads und das nachträgliche Aufsputtern von Gold. Die Pulverproben im TEM wurden in dispergierter Form (mit Ethanol) mit Ultraschall behandelt und auf ein Cu - Kohlenstoffgitter aufgetropft und getrocknet.

Darüber hinaus wurde die Verteilung von Dotierungen und Beschaffenheit der Grenzflächenphasen innerhalb gesinterter MnZn-Ferrit Keramiken (Festkörper) in einem HR-TEM Tecnai S20 (TU Ilmenau, High-Resolution TEM, Fa. PHILIPS) mit EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse EDAX 9100). Von den präparierten Keramikproben wurden sowohl Bilder der Korngrenzen und Tripelpunkte als auch Elektronendiffraktogramme

aufgenommen in Anlehnung vorangegangener Untersuchungen [Töpfer 2005].

Tab. 4.1: *Apparativer Vergleich zwischen den Mikroskopieverfahren REM und TEM*

Kriterium	REM	TEM	HR-TEM
Vergrößerung	100.000 fach	1000.000 fach	2000.000 fach
Beschleunigungsspannung	20 kV	100 kV	200 kV
Auflösung	5 - 10 nm	0,2 - 0,4 nm	0,001 – 0,004 nm
Tiefenschärfe	100 µm bei 100 fach	0,2 µm bei 500.000 fach	0,2 µm bei 500.000 fach

4.1.6 Chemische Analyse (ICP-OES)

Die Abkürzung ICP-OES steht für inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit und ist auf Grund ihrer Nachweisstärke inzwischen eines der meist genutzten Verfahren der Spurenelementanalytik.

Atome nehmen aus einem induktiv gekoppelten Plasma Energie auf – sie werden angeregt. Unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung fallen diese wieder in ihren energetischen Grundzustand. Die Identifizierung dieser Strahlung ermöglicht die qualitative Analyse einer Probe. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Proportionalität von Strahlungsintensität und Elementkonzentration in Eich- und Analysenproben. Bei der ICP-OES-Analyse wird eine flüssige Probe über ein Zerstäubersystem in das induktiv erzeugte Argonplasma (ca. 6000

Kelvin) eingebracht und angeregt. Das emittierte Spektrum wird in ein Spektrometer übertragen und dort in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und ausgewertet. Die Intensitäten der Spektrallinien werden mit Halbleiterdetektoren gemessen.

Merkmale der ICP-OES

- Multielementbestimmung von in Lösung gebrachten Feststoffproben
- Genauigkeit 1 - 3 Ma.% für Hauptelemente, für Spuren $\pm 10 - 30$ Ma.%
- Besonders geeignet für Stöchiometriebestimmungen, Materialkontrollen, Werkstoffbestimmungen
- Probemengen 1 - 10 mg für Hauptelemente, Spuren: 100 - 500 mg
- Messzeiten von in der Regel wenigen Minuten je Probe, für Festkörperproben muss eine zeitlich möglicherweise aufwendige Probenvorbereitung berücksichtigt werden.

Um die zu analysierenden Ferritpulver in Lösung zu bringen, bedurfte es eines Aufschlusses in Salzsäure. Analysiert wurden die Pulverproben in einem ICP-OES Optima 3000 (Fa. *PERKIN ELMER*, bei der Firma ESA Hermsdorf). Die elementspezifische Analysemethode ermöglicht eine Aussage bezüglich der Stöchiometrieabweichung innerhalb der Nanopulverproben und trägt somit wesentlich zum quantitativen Bewerten der einzelnen Pulverpräparationsverfahren bei.

4.1.7 Titration des Fe^{2+} -Gehaltes

Die Quantifizierung der Fe^{2+} -Konzentration in den gesinterten MnZn-Ferritkeramiken wurde unter Anwendung der cerimetrischen Titration nach Feltz vorgenommen [Feltz 1987]. Das Auflösen der Probenmasse erfolgte in kochender Salzsäure unter Argon. Titriert wurde anschließend mit einer 0,05N Cerlösung mit potentiometrischer Endpunktanzeige.

4.2 Charakterisierung der Keramikeigenschaften

4.2.1 Bestimmung der Dichte

Aus den geometrischen Abmessungen und der Probekörpermasse kann eine Dichte berechnet (Gl. 4.5 und Gl. 4.6) werden. In einer Vorbetrachtung wurde diese Methode mit der Dichtebestimmung mittels Auftriebswägung nach dem ARCHIMEDES-Prinzip verglichen und eine hervorragende Übereinstimmung nachgewiesen. Die in Ringform gepressten Grünlinge wurden vor und nach dem Sintern zur Massebestimmung m gewogen (Waage der Fa. *SARTORIUS*, Messgenauigkeit = $\pm 0,1$ mg) und ihr Volumen V durch Ausmessen bestimmt. Der Außen- und Innendurchmesser d_a , d_i sowie die Ringkernhöhe h wurden mit Hilfe eines Messschiebers ermittelt. Daraus errechnet sich die Gründichte ρ_G und die Sinterdichte ρ_S .

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot (d_a - d_i)^2 \cdot h \quad (4.5)$$

$$\rho_G = \frac{m_G}{V_G} \text{ und } \rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad (4.6)$$

m_G ... Masse des Grünkörpers

m_S ... Masse des gesinterten Keramikkörpers

Die Ringkernabmessungen im Grünlingszustand sind durch das verwendete Ringkernpresswerkzeug ($d_a = 20$ mm und $d_i = 10$ mm) definiert.

4.2.2 Lichtmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Zu jedem Sintervorgang wurde ein zusätzlicher Ringkern für keramographische Untersuchungen hinzugegeben. Der gesinterte Kern wurde mit einer Diamantdrahtsäge geschnitten. Um Gradienteneffekte im Kern zu erfassen, wurde jeweils ein Längs- und Querschliff der Keramikprobe angefertigt. Die entnommenen Probestücke wurden warm in Epoxydharz (Durofast Fa. *STRUERS*) eingebettet. Anschließend wurden diese Proben beginnend mit 900 µm SiC-Scheibe geschliffen und abschließend mit einer 6 µm Diamantsuspension (Fa. *STRUERS*) poliert. Das Eintauchen der Schliffproben in eine Ätzlösung (Flusssäure:Essigsäure:Wasser = 1:1:3) für 10 bis 25 Sekunden führte zum Anätzen der Korngrenzen (*Abb. 4.6*).

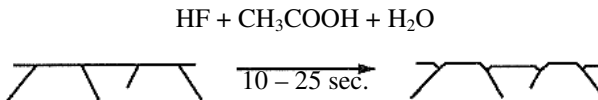


Abb. 4.6: *Materialabtrag in Korngrenzennähe beim Anätzen der Schliffproben [Dreikorn 2005]*

Die Gefügeanalyse und –dokumentation fand an einem Lichtmikroskop NEOPHOT 32 (LIMI Fa. *ZEISS Germany*) statt. Mit Hilfe einer Digitalkamera AxioCam MRc5 (Fa. *ZEISS Germany*) wurden Gefügaufnahmen mit definierter Vergrößerung (25 x 8 = 200fach $\hat{=}$ Maßstab: 50 µm; 50 x 20 = 1000fach $\hat{=}$ Maßstab: 10 µm) digitalisiert und unter Verwendung der Computersoftware AXIO VISION 4.6.3 (Fa. *ZEISS Germany*) ausgewertet. Dabei wurde nach der linearen Sekantenmethode von SALTYKOV [Saltykov 1974] verfahren, die nach dem Prinzip der

korrigierten Auszählung an Korngrenzen entlang einer definierten Messkante arbeitet. Um eine statistische Sicherheit über das gesamte Gefüge zu wahren, wurde dieser Auswertungsalgorithmus an unterschiedlich orientierten Messkanten wiederholt und durch Ermittlung des arithmetischen Mittels und der Standardabweichung die Korngröße KG bestimmt.

4.3 Messung der magnetischen Eigenschaften

4.3.1 Bestimmung der Anfangspermeabilität μ_i

Die Permeabilität beschreibt die Wechselwirkung zwischen der ferromagnetischen Probe und einem magnetischen Feld. Sie ist definiert als Verhältnis zwischen der Induktion B und der Feldstärke H (Gl. 4.7 und Gl. 4.8) und ist proportional der Spuleninduktion L (Gl. 4.9).

$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot H + \mu_0 \cdot M \quad (4.7)$$

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \cdot \left(1 + \frac{M}{H}\right) = \mu_0 \cdot (1 + \chi) = \mu_0 \cdot \mu_r = \mu \quad (4.8)$$

$$L = \frac{\mu_r \cdot \mu_0 \cdot N^2 \cdot A}{l} \quad (4.9)$$

Abhängig von dem äußeren anliegenden Feld H (erzeugt von der Messspule) und von der Ringkerngeometrie (d_a , d_i , h) kann die Permeabilität über die Selbstinduktion gemessen werden.

Die Bestimmung der Anfangspermeabilität μ_i wurde mit einem Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer (Fa. *AGILENT Technologies*) in Kombination mit einer Messkammer 16454A an gesinterten MnZn-Ferritringkernen durchgeführt. Der Aufbau der Messapparatur gleicht einem LCR-Meter (L-Spule, C-Kondensator, R-Widerstand), wobei die Probekammer mit Ringkernprobe die Monowindungsspule darstellt (Abb. 4.7). Beim Einlegen der Probe in die Messkammer wird eine ideale

Induktionsspule ohne Induktionsverlust gebildet und die Permeabilität abgeleitet. Der Frequenzmessbereich wurde auf 1 MHz bis 100 MHz kalibriert und der μ_i – Wert⁽⁷⁾ bei 1 MHz bestimmt.

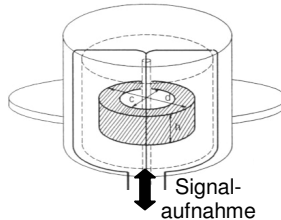


Abb. 4.7: *Aufbau der Messkammer 16454A zur Bestimmung der Anfangspermeabilität μ_i [Agilent 2008]*

4.3.2 Messung der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

An einem Kleinsignalmessplatz der Fa. TRIDELTA wurden die temperaturabhängigen Permeabilitätsmessungen durchgeführt. Die Messapparatur besteht aus einer Ofenkammer, einem LCR-Meter und einem PC zur Steuerung und Auswertung. Der mit Kupferdraht umwickelte Ringkern (Windung $N = 10$) wird in die Ofenkammer gelegt und mit Korundsand abgedeckt, um eine gleichmäßige Temperierung zu gewährleisten. Über das LCR-Meter wird der Ringkern definiert angesteuert ($f = 10$ kHz, $B \leq 0,25$ mT) und gleichzeitig die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung gemessen. Daraus wird die entsprechende Permeabilität ermittelt. Dieser Vorgang wird einem Temperaturregime (1°C Temperaturerhöhung beginnend bei 20°C ; $0,5^\circ\text{C} / \text{min}$) unterzogen bis die Curietemperatur T_C erreicht ist und die Ringkernprobe paramagnetisch wird.

⁽⁷⁾ Oszillator level: $I = 2$ mA; $U = 100$ mV

4.3.3 Bestimmung der Gesamtverlustleistung

Zur Messung der Kernverluste bei verschiedenen Frequenzen f und magnetischen Induktionen B wurden ein Niedrig- (f bis 400kHz) und Hochfrequenzplatz (f bis 1 MHz) benutzt. Das Messprinzip (Abb. 4.8) und der Apparateaufbau sind bei beiden Messplätzen gleich. An dem kupferdrahtumwickelten (Windungszahl $N = 10$) Testringkern wurde eine Wechselspannung mit entsprechender Frequenz angelegt, um die gewünschte Induktion zu bewirken. Dazu wird simultan die induzierte Spannung U_2 und die Phasenverschiebung zwischen Strom I_1 und Spannung U_1 gemessen. Die eigentliche Verlustleistung P_V resultiert aus der Integration über das Produkt von $I(t)$ und $U(t)$:

$$P_V = \frac{1}{\tilde{T}} \cdot \int I(t) \cdot U(t) dt . \quad (4.10)$$

(\tilde{T} ... Periodendauer)

Gemessen wurde die Verlustleistung bei definierten Frequenzen und induktiven Aussteuerungen 500 kHz, 50 mT P_{V500} ; 1000 kHz, 25 mT P_{V1000} . Darüber hinaus wurden die Verlustleistungen bei 25°C, 80°C und 100°C gemessen. In den anschließenden Kapiteln wird, wenn nicht anders angegeben, der Verlustleistungswert bei 80°C angegeben. Weiterhin wurden an ausgewählten Kernproben frequenzabhängige P_V -Messungen vorgenommen ($f = 100, 400, 500, 750, 1000$ kHz; $T = 80^\circ\text{C}$ und $B_{\max} = 50$ mT). Damit können die einzelnen Beiträge zur Gesamtverlustleistung (vgl. Abschnitt 2.1.5) berechnet und dargestellt werden.

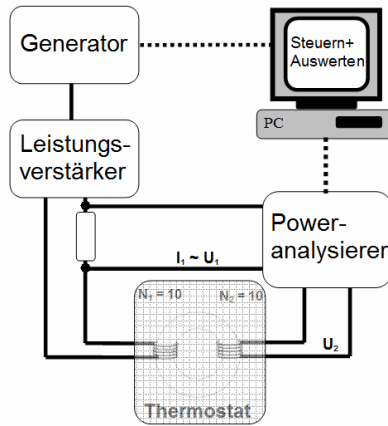


Abb. 4.8: *Prinzipskizze des Niedrig- und Hochfrequenzmessplatzes (Fa. TRIDELTA Hermsdorf GB Weichferrite) für Messungen der Verlustleistungskennwerte*

4.3.4 Messung der Sättigungsmagnetisierung

An ausgewählten Pulverproben (Probenmenge ca. 100 mg) erfolgten Messungen zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_S im SQUID-Magnetometer (Magnetic Property Measurement Systems, Fa. *QUANTUM Design*). Die Funktionsweise beruht auf der Flussquantisierung in Supraleitern und dem Josephson-Effekt. Die Pickup-Spulen befinden sich zwischen den Primär-Spulen, die das äußere Magnetfeld erzeugen (Abb. 4.9). Wird eine Materialprobe im Inneren der Spulenordnung bewegt, so wird ein Strom in den Pickup-Spulen induziert und auf den SQUID-Sensor (superconducting quantum interference device) induktiv übertragen. Dieser Strom ist durch ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes Feld stark zu beeinflussen, so dass der Strom im supraleitenden Ring von der Änderung

des magnetischen Flusses abhängt (Grenzempfindlichkeit $\sim 10^{-15}$ Tesla). Diese Methode ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (5 K und 295 K) und dem äußeren Magnetfeld (5 Oe⁽⁸⁾ bis 50000 Oe). Das Messergebnis liefert ein magnetisches Moment M_P pro Volumeneinheit (Magnetisierung) und wird aus der Response-Funktion ermittelt (Gl. 4.11).

$$M_P = V \cdot \chi_V \cdot B . \quad (4.11)$$

(χ_V : Volumenssuszeptibilität)

Aus der gewonnenen Feldabhängigkeit der Magnetisierung wurde die Magnetisierung bei maximaler Feldstärke von 50 kOe als M_S entnommen.

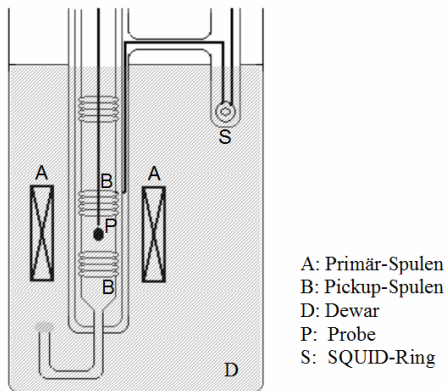


Abb. 4.9: *Aufbau eines SQUID-Magnetometers mit Quanteninterferenzdetektor [Int3]*

⁽⁸⁾ Oe = Oersted: Einheit der magnetischen Feldstärke im CGS-Einheitensystem;
SI-Einheit: Am⁻¹

4.3.5 Mössbauerspektroskopie

Die Mössbauerspektroskopie ist eine elementspezifische Messmethode zur Charakterisierung von Koordinationsverhältnissen und Valenzen definierter Ionen. Diese kernphysikalische Messmethode beruht auf dem Mössbauereffekt, der die Resonanzabsorption eines Festkörpers von γ -Strahlung (z.B. ^{57}Fe , ^{67}Zn) beschreibt. Je nach Konfiguration (Bindungsenergie, Position) der Atome im Kristall emittieren oder absorbieren Atomkerne die Gamma-Quanten. Bei festem Einbau der Atome im Kristallverbund verlaufen diese Prozesse nahezu rückstoßfrei (Quant verliert keine Energie). In der *Abb. 4.10* ist der prinzipielle Aufbau des hier verwendeten Mössbauerspektrometers in Transmissionsgeometrie dargestellt, d.h. die von der Quelle (γ -Strahlungsquelle: $^{57}\text{Co/Rh}$) emittierte Kern-Gamma-Strahlung wird nach ihrem Gang durch die Probe mit einem Detektor energieselektiv nachgewiesen. Als Detektor wird ein Proportionalzählrohr verwendet. Mit einer Probekammer können Mössbauerspektren bei unterschiedlichen Temperaturen (T) und unter dem Einfluß eines statischen oder hochfrequenten externen Magnetfeldes (B, ν) aufgenommen werden.

Über das Auftragen der Strahlungsintensität und der Relativgeschwindigkeit werden die Mössbauerspektren dargestellt. Die Geschwindigkeitsskala wird in Relativbeziehung zum ^{57}Fe zu Rh berechnet. Die Spektrenauswertung erfolgt quantitativ mit der RECOIL-Spektralanalysesoftware [Bergmann 2006]. Aus der Isomerieverschiebung, Quadropolaufspaltung und magnetischen Aufspaltungen können mit diesen materialtypischen Spektren beispielsweise Oxidations- und Spinzustände, Bindungseigenschaften,

magnetische und strukturelle Ordnungen sowie lokale elektrische Feldgradienten und Koordinationsarten nachgewiesen werden [Gütlich 1970].

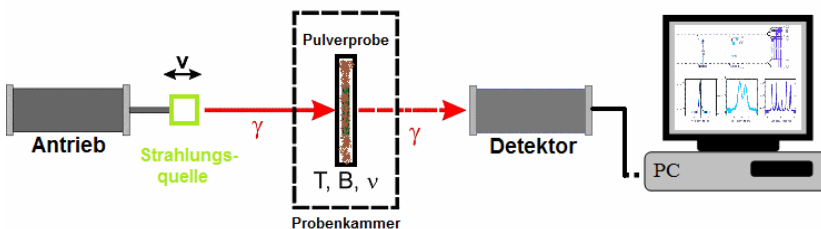


Abb. 4.10: *Prinzipieller Aufbau eines Mössbauerspektrometers in Transmissionsgeometrie [Int2]*

Die Messungen wurden an der TU Braunschweig (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Becker, Abteilung Festkörperchemie) angefertigt. Das dort verwendete Spektrometer ist aus einzelnen Komponenten der Firma "Halder" modular aufgebaut. Die Proben wurden in Pulverform vorgelegt.

4.4 Nasschemische Herstellung von MnZn-Ferritkeramiken

Im Kapitel 3.3 wurden verschiedene Herstellungsansätze und –methoden zur Synthese ferritischer Oxide aufgeführt. Das bottom-up Prinzip (siehe *Abb. 3.2*) ist der übergeordnete Begriff für alle Methoden, mit denen eine Herstellung von nanoskaligen Oxidpulvern aus einem quasimolekularen Größenbereich vollzogen werden kann. Der Vorteil nasschemischer Methoden besteht in der Synthese von Pulverqualitäten hoher Reinheit und Homogenität [Schaefer 1979]. Weiterhin kann die Teilchengröße und -form günstig beeinflusst werden unter Beibehaltung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Es sind nur wenige Literaturstellen bekannt, in denen verlustleistungsarme MnZn-Ferrite nasschemisch hergestellt wurden, doch das hohe Potential nanoskaliger MnZn-Ferritpulver ist bekannt und beschrieben [Sale 1998, Fan 1996, Fan 1997, Yamamoto 1997, Dias 1997, Makovec 2001]. Der schematische Verlauf (Flussdiagramm) der Herstellung von MnZn-Ferrit über nasschemische Syntheseverfahren ist in *Abb. 4.11* zu sehen.

4.4.1 Ausgangsstoffe

Die bei den nasschemischen Synthesen verwendeten Rohstoffe und Lösungsmittel zeigt *Tab. 4.2*.

Tab. 4.2: *Alphabetische Auflistung der verwendeten Chemikalien und Materialien*

Rohstoff	Bezeichnung	Hersteller
Aerosol OT	Aerosol® OT-100 (Natriumdioctylsulfosuccinat $C_{20}H_{37}NaO_7S$)	Fisher Chemie, UK
Ammoniumcarbonat	Ammoniumcarbonat, zur Analyse	AcrosOrganics

Rohstoff	Bezeichnung	Hersteller
Ammoniak	Ammoniaklösung 32% reinst	Merck
Diethylenglycol	Diethylenglykol 99%	AcrosOrganics
Eisenacetylacetonat	Eisen(III)acetylacetonat, 99+%	AcrosOrganics
Eisencitrat	Eisen(III)citrat Hydrat 98%	AcrosOrganics
Eisennitrat	Eisen(III)nitrat Nonahydrat, zur Analyse, 99+%	Merck
Eisenpulver	Eisen zur Analyse durch Reduktion hergestellt Korngröße <10 µm	Merck
Essigsäure	Essigsäure (Eisessig), 100%, zur Analyse	Fisher Chemie, UK
Ethanol	Ethanol, zur Synthese	Schuchardt, Dr. Theodor
Ethylenglycol	Ethylenglykol, zur Analyse	AcrosOrganics
Flusssäure	Flusssäure 38-40%	Merck
Isooctan	Isooctan zur Analyse	Applichem
Natriumhydroxid	Natriumhydroxid Perlen zur Analyse	Merck
Niobium(V)oxid	99,999%-Nb PURATREM	STREM CHEMICALS
Manganacetat	Mangan(II)acetat Tetrahydrat, 99+%	AcrosOrganics
Mangancarbonat	Mangan(II)carbonat, zur Analyse	Backer
Mangannitrat	Mangan(II)nitrat Hydrat, 99.98% (Metallbasis)	AlfaAesar
Methanol	Methanol, technisch	Fisher Chemie, UK
Oxalsäure	Oxalsäure Dihydrat, reinst	Merck
Polyvinylalkohol	Mowiol GE 4-86 PVA	Tropak
Silicium(IV)oxid	Köstrosorb 1008	CWK Bad Köstritz
Sn(V)oxid	99,9%-Sn PURATREM	STREM CHEMICALS
Ti(IV)oxid	99,99+%-Ti PURATREM	STREM CHEMICALS
Triethylenglycol	Triethylenglykol 99%	AcrosOrganics
Vanadium(V)oxid	99,995+%-V PURATREM	STREM CHEMICALS
Zinkacetat	Zink(II)acetat Dihydrat, 98+%	AcrosOrganics
Zinkcarbonat	Zinkcarbonat, basisch, 500g	Fisher Chemie, UK
Zitronensäure	Zitronensäure Monohydrat, 99.5+%	Baker
Zinknitrat	Zinknitrat Hexahydrat, extra pur, 98%	AlfaAesar
Zirkon(IV)oxid	99,9%-ZrO ₂	HITK Hermsdorf

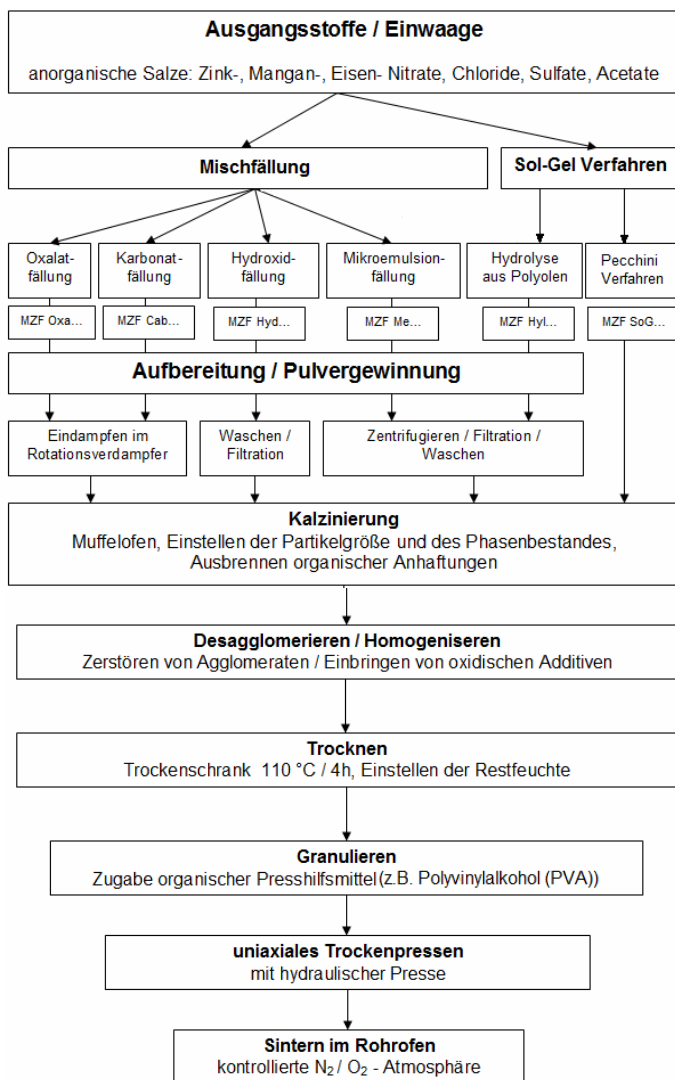
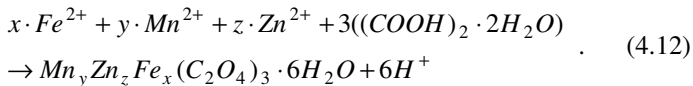


Abb. 4.11: Fließschema der technologischen MnZn-Ferritherstellung mit nasschemischen Synthesen

4.4.2 Nasschemische Pulversynthesemethoden

Oxalatmischfällung.

Die Herstellung erfolgte nach Vorschriften von WICKHAM und BREMER [Wickham 1967, Bremer 1992]. Zunächst wurden die Rohstoffe Mn^{2+} -acetat, Zn^{2+} -acetat und Fe-Pulver in stöchiometrischen Verhältnissen des Ferrites eingewogen. Eisenpulver wurde in Essigsäure (Konzentrationsverhältnis Essigsäure : Wasser 2:1) unter Rückfluss gekocht und gelöst und eine klare Fe^{2+} -acetat Lösung erhalten. Während des gesamten Fällungsprozesses musste inert unter Argon gearbeitet werden, da von zweiwertigen Kationen ausgegangen wird. Nach dem Auflösungsprozess wurde die Badtemperatur T_{Bad} (20°C, 90°C) kontrolliert auf einen bestimmten Wert eingestellt. Mn- und Zn-acetat wurden separat in destilliertem Wasser aufgelöst und der Eisenacetatlösung zugegeben. Den eigentlichen Fällprozess bewirkte ein stöchiometrisch berechneter Oxalsäureanteil, um die quantitative Niederschlagsfällung zu gewährleisten. Oxalsäure $(COOH)_2$ wurde in destilliertem Wasser aufgelöst und mit einer definierten Vereinigungsstrategie der Acetatlösung zugegeben. Die entsprechende Reaktion kann wie folgt beschrieben werden:



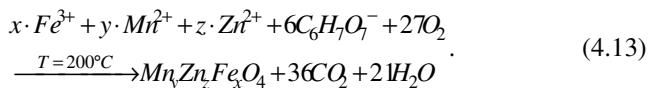
$$(x + y + z = 3)$$

Unter ständigem Rühren bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde dann entsprechend der Alterungszeit t_{Alt} (0 bis 450 min) und Badtemperatur

definiert behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde im Rotationsverdampfer (Fa. *HEIDOLPH*) von der Lösung getrennt und ein gelbliches Oxalatpulver entstand.

Sol-Gel-Verfahren (Pecchini Verfahren)

Diese Methode wurde nach einer Vorschrift von R.A.CANDEIA [Candeia 2006] vollzogen. Analog der Oxalatmischfällung berechnete sich die Einwaage der jeweiligen Metallsalze (Nitrate, Sulfate, Carbonate, Acetate) auf die geforderte Bruttozusammensetzung des MnZn-Ferrits. Die verschiedenen Metallsalze (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} -Salze) wurden in einer Zitronensäurelösung (CA) aufgelöst. Dabei lag das Verhältnis der Stoffmenge CA zu Kationen 3:1. Nach Zugabe von Ethylenglycol EG (CA:EG 60:40 Ma.%) wurde diese Lösung auf der Heizplatte eingedampft ($100^{\circ}C$) und damit aus dem Sol- in den Gelzustand überführt. Anschließend wurde das Gel im Becherglas bei $200^{\circ}C$ vier Stunden lang getrocknet. Die Reaktion kann durch folgende Reaktionsgleichung näherungsweise beschrieben werden:

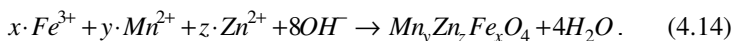


$$(x + y + z = 3)$$

Hydroxidfällung

Bei dieser Synthesemethode [Schaefer 1979] handelt es sich um eine Hydroxidfällung als Neutralisationsreaktion. Dabei kamen wiederum zweiwertige Metallsalze für Mangan- und Zinkkationen und dreiwertige

Eisensalze zum Einsatz. Bei der Berechnung der Versatzgröße wurden die Metallsalze in ca. 250 ml H₂O unter Wärme in einem Becherglas aufgelöst. Der pH-Wert dieser Lösung lag in einem sehr sauren Bereich (pH-Wert: 2 – 3). Anschließend wurde eine 6N⁽⁹⁾ Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung) bis zur Neutralisation (pH-Wert: 7) zugetropft. Nachdem dieser Wert erreicht war, wurde die vorher berechnete stöchiometrische Menge an NaOH-Lösung hinzugegeben (Reaktionsgleichung: Gl. 4.14). Dabei bildete sich ein flockiger, braunschwarzer Niederschlag und der pH-Wert stieg auf 12 bis 13. Dieses Fällungsprodukt wurde danach einer Alterungszeit t_{Alt} (30 min) bei 100°C unterzogen



$$(x + y + z = 3)$$

Um das überschüssige NaOH aus dem Fällprodukt zu entfernen, wurde der Niederschlag mit 200ml destilliertem H₂O und 100 ml Ethanol gewaschen und über einer Filter-Fritte abfiltriert. Der Filterkuchen wurde bei ca. 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Mikroemulsion

Dieser neuartigen Präparationsmethode für nanoskalige MnZn-Ferritpulver liegt ein 3-Phasen-Diagramm aus Aerosol[®] OT (AOT), Isooctan (ISO) und H₂O zugrunde, welches die Mikroemulsion in der Ausbildung einer

⁽⁹⁾ N ... Normalität bedeutet ein Äquivalent pro Liter; z.B. 6N NaOH = 6 mol NaOH auf 1 Liter H₂O

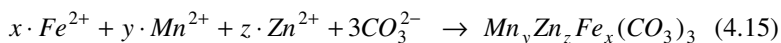
benötigten Tröpfchenphase (Micellen⁽¹⁰⁾) begrenzt [Yener 2001]. In diesem Phasengebiet kann die Micellengröße und die Größe der darin gefällten Partikel gesteuert werden. Da nur ein geringer Masseanteil H₂O verwendet werden darf, kommen auf Grund der guten Löslichkeit ausschließlich Nitrate als Metallsalze zum Einsatz. Zuerst wurde AOT mittels Ultraschall in ISO aufgelöst (Ma.-%-Verhältnis AOT : ISO = 1,428). Zeitgleich wurden die Nitrate, Eisen-, Zink-, Mangannitrat, in H₂O aufgelöst bis eine klare Lösung entstand. Ammoniak NH₃ (25 %ige Lösung) diente bei der Synthese als Fällungspartner und wurde mit einem vorgegebenen molaren Verhältnis NH₃ : Fe³⁺ = 10,71 in ein separates Becherglas abgefüllt. Die 50 Vol.% AOT-ISO Lösung wurde jeweils in die Kationenlösung und Ammoniaklösung gegeben. Unter starkem Rühren wurde anschließend die Ammoniak-AOT-ISO Lösung zu der Kationen-AOT-ISO Lösung gegeben. Es entstand ein schwarz-brauner, flockiger Niederschlag. Das Pulverprodukt wurde mit 100 ml Methanol separiert. Vor dem anschließenden Zentrifugierprozess wurde das entstandene Pulver abdekantiert und mit Ethanol gewaschen. Nach dem Abzentrifugieren wurde der Pulverniederschlag über einer Filter-Fritte nochmalig gewaschen und bei ca. 100°C im Trockenschrank getrocknet. Im weitestgehenden Sinn ist diese Methode eine Modifizierung der Hydroxidfällung, in der die Micellen den Reaktionsraum begrenzen.

Karbonatmischfällung

Diese Synthesemethode orientiert sich an einer Vorschrift von ST. BARTH

⁽¹⁰⁾ Micellen sind Assoziationskolloide oder Aggregate aus amphiphilen Molekülen

[Barth 2003]. Die Ausgangsstoffe für diese Synthese waren Fe^{2+} -Acetat, Mn^{2+} -Acetat und Zn^{2+} -Acetat. Die Metallsalzlösung wurde analog der Oxalatfällung hergestellt. Da es sich um eine Mischkristallbildung handelt, wurde ausschließlich von zweiwertigen Metallionen ausgegangen (Gl. 4.15) und durch eine stetige Argonzufuhr eine Autoxidation des Eisens verhindert. Eine $3\text{M}^{(11)}$ Ammoniumcarbonatlösung $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ wurde der Lösung in einem Tropftrichter langsam zugegeben bis sich ein weißer Carbonatniederschlag bildete (Badtemperatur: 60°C).



$$(x + y + z = 3)$$

Dieser Niederschlag wurde ebenfalls unter inerten Bedingungen im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft.

In weiteren Versuchen wurde die Metallsalzlösung mit NH_4OH auf pH-Wert 7 neutralisiert und anschließend erst mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zur Fällung gebracht.

Hydrolyse aus Polyolen

Aus dieser modernen Methode zur Herstellung von nanoskaligen Oxidpulvern wurde die Synthesemethodik auf die MnZn-Ferritsynthese übertragen [Caruntu 2007, Cai 2007]. Dabei wurden Fe^{3+} -Nitrat, Mn^{2+} -Nitrat und Zn^{2+} -Nitrat im stöchiometrischen Verhältnis in Diethylenglycol (DEG: Siedepunkt = 240°C) oder Triethylenglycol (TREG: Siedepunkt = 280°C) im Dreihalskolben unter Argon aufgelöst. Danach wurde unter

⁽¹¹⁾ M...Molarität = N / stöchiometrische Wertigkeit

stetigem Rühren thermische Energie zugeführt bis zum Erreichen des durch das Lösungsmittel vorgegebenen Siedepunktes (Haltezeit bei Siedepunkt ~ 30 Minuten). Es entstand eine kolloidale Lösung, in der MnZn-Ferrit (schwarzer Niederschlag) fein verteilt vorlag.

Die Bildung der nanoskaligen Ferritpulver vollzog sich in zwei Stadien: Erstens die Hydrolyse vom Lösungsmittel und zweitens die Kondensation, in deren Ergebnis sich das Oxid feinverteilt bildete. Je nach Alterungsdauer wurde das Partikelwachstum beeinflusst [Lee 2008]. Durch Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol wurden organische Reste abgetrennt. Anschließend wird der Niederschlag im Trockenschrank bei 80°C / 4h getrocknet.

4.4.3 Kalzinierungsprozess

Die thermische Nachbehandlung der getrockneten Pulver fand im Muffelofen der Fa. NABERTHERM statt. In diesem Herstellungsschritt können Precursorpulver zersetzt und Partikelgrößen thermisch beeinflusst werden. Für die thermische Behandlung der in dieser Arbeit hergestellten Pulver wurden vier Kalzinierungsalgorithmen festgelegt: 300°C oder 350°C / 2h, 500°C / 2h und 750°C / 2h.

4.4.4 Prozess der Desagglomeration / Homogenisierung

Nanopulver neigen zur starken Agglomeration. Der Technologieschritt der Desagglomeration sollte diesem Verhalten entgegenwirken. Mit Hilfe von Stahlkugeln (\varnothing 3 mm) und Wasser wurden die Pulver in Polyethylenflaschen auf einem Rollenbankgestell zeitdefiniert desagglomeriert. Das

Masseverhältnis Pulver:Stahlkugeln:Wasser betrug 1:2:4. Weiterhin diente dieser Verfahrenabschnitt der Zugabe und homogenen Verteilung der Dotierungen. In diesem Fall wurde der Prozess für 2h bei ca. 80 U/min betrieben.

4.4.5 Granulierung

Nach einem Trocknungs- (Trockenschrank: 110°C / 4h) und Siebprozess (Maschenweite: 1 mm) wurden die Pulver granuliert. Die Pulver wurden unter Zugabe eines organischen Binders in ein pressfähiges Granulat überführt. Typischerweise wird ein Polyvinylalcohol (PVA) mit definierter Konzentration verwendet. Hier wurde die Sorte Mowiol GE 4-86⁽¹²⁾ PVA der Fa. *TROPAK* (ehem. Hoechst/Celanese) eingesetzt. Aufgrund der Mindermengen an Pulver fand das Einbringen des Bindemittels im Mörser statt.

4.4.6 Trockenpressen

Für die Herstellung von Grünkörpern wurden ein Tablettenpresswerkzeug ($d_a = 10 \text{ mm}$) und ein Ringkernpresswerkzeug ($d_a = 20 \text{ mm}$, $d_i = 10 \text{ mm}$) verwendet. Gepresst wurden die Probekörper mit einer Handpresse der Firma LOT. Zielstellung war das Herstellen von Grünlingen hoher Gründichte.

⁽¹²⁾ Viskosität: $\eta = 4 \pm 1 \text{ mPas}$ (4%ige Lösung bei 20°C), Estergrad: $G_E = 155 \text{ mg/g}_{\text{KOH}}$,
Acetylgehalt: $GA = 11,9 \pm 1,9 \%$, Molare Masse: $M = 62 \text{ g/mol}$,
Schmelzindex: $s = 20 \text{ g/10min}$

4.4.7 Sintern von MnZn-Ferriten und Sintertechnik

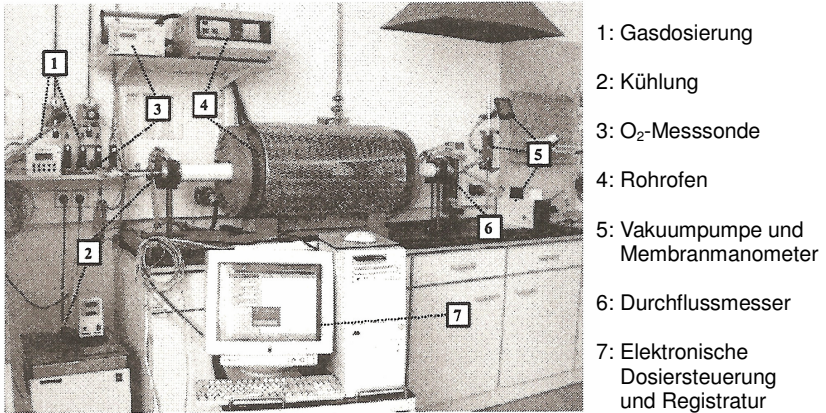


Abb. 4.12: *Laboraufbau der Sinterapparatur mit definierter Gasdosierung (FH Jena) [Gablenz 2005]*

Die Sinterungen wurden in einem Röhrenofen mit kontrollierter Gasdosierung durchgeführt. Abb. 4.12 zeigt die verwendete Laboranordnung. Durch präzise Dosierung verschiedener Gase und Gasmischungen (N₂, O₂, 1 Vol.% O₂ in N₂) können Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} von 20 Vol.% bis 0,0015 Vol.% (~15 ppm) erzeugt werden. Durch eine im Ofeninneren eingebaute O₂-Messsonde können Temperatur, Zeit und p_{O_2} -Werte in-situ aufgenommen werden. Mass-Flow[®] Controller (MFC, Fa. MKS) und Steuereinheit (WMR 4000, Fa. WESTPHAL) ermöglichen die Gassteuerung. Zum Testen der Gasdichtheit des Laboraufbaus wurde vor jedem Sinterversuch ein Vakuum angelegt. Während des Sinterprozesses herrschte ein konstanter Gasdurchfluss von 20 l/h, der durch einen

nachgeschalteten Durchflussmesser kontrolliert wurde. Die Steuerung der Temperaturprofile ermöglichte eine Leistungsregeleinheit (Fa. CARBOLITE). Im Vorfeld der Inbetriebnahme musste eine Rejustierung des Systems stattfinden. Dies geschah durch eine Eichkurve, die Soll- und Ist-Werte von Temperatur und Zeit beinhaltete. Die Anpassung der apparativen Regelwerte der MFC auf die Heiz- bzw. Abkühlraten sowie den Atmosphärenparametern a und b (Gl. 3.1), erfolgte nach einem Abgleichzyklus. Eine typische Sinterkurve (p_{O_2} -T-Diagramm) zeigt Abb. 4.13.

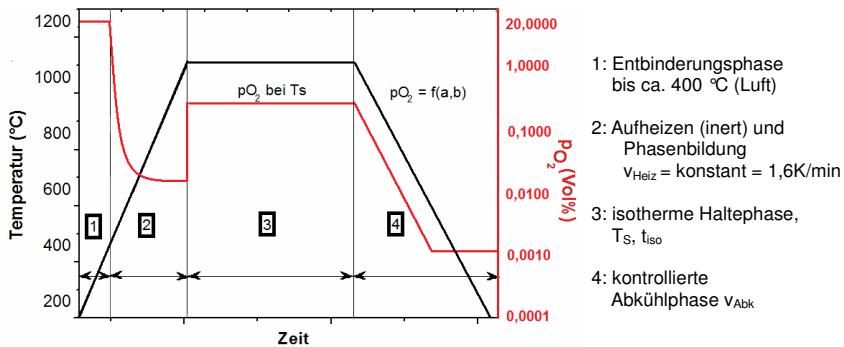


Abb. 4.13: idealisiertes p_{O_2} -T-t-Diagramm für MnZn-Ferritsinterungen mit Temperaturprofil und kontrollierter p_{O_2} -Steuerung nach BLANKscher Beziehung

In Tab. 4.3 sind die für den Sinterprozess benötigten Reingase und ihre Qualitäten aufgeführt.

Tab. 4.3: *Verwendete Gasqualitäten*

Rohstoffgas	Bezeichnung	Hersteller
Sauerstoff O ₂	Sauerstoff 5.0, T50	Westfalen AG
Stickstoff N ₂	Stickstoff 5.0, T50	Westfalen AG
Gasgemisch 1 Vol.% O ₂ in N ₂	Gasgemisch Sauerstoff / Stickstoff 1 Vol.% O ₂ in N ₂ , T50	Westfalen AG

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Nasschemische Synthesemethoden

5.1.1 Oxalatmischfällung (MZF Oxa)

Durch Variation der Versuchsparameter (Anhang *Tab. I*) der Oxalatfällung (T_{Bad} , Säurekonzentration, Vereinigungsstrategie und t_{Alt}) wurden verschiedene Oxalatpulverproben hergestellt. Diese wurden nach dem Trockenprozess thermisch im Muffelofen zersetzt. *Abb. 5.1.1* zeigt exemplarisch den thermogravimetrischen Abbau der Oxalatprecursoren.

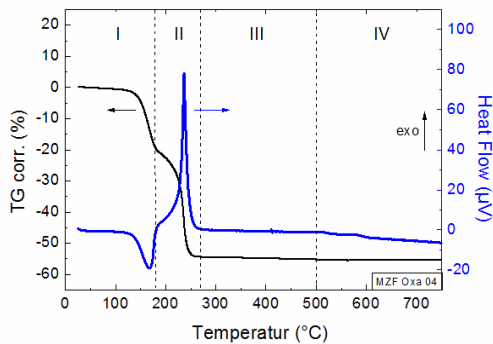
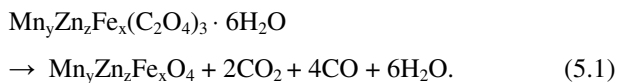


Abb. 5.1.1: *Typischer DTA/TG - Kurvenverlauf der thermischen Zersetzung von MnZnFe-Oxalatpulver*

Der thermische Zersetzungsprozess kann folgendermaßen formuliert werden:



$$(x+y+z=3)$$

Die Oxalatzersetzung beginnt bei 200°C, erreicht bei ca. 250°C das Maximum und ist bei ca. 280°C beendet. Der anfänglich gemessene endotherme DTA-Peak kann mit der Abspaltung von Kristallwasser begründet werden (I). Die Ferritbildung (II) ist von einem stark exothermen DTA-Peak begleitet. In *Abb. 5.1.2* ist das Röntgendiffraktogramm einer Oxalatprobe (MZF Oxa 04) nach der Trocknung zu sehen. Die aufgezeigten Reflexe zeigen, dass das erhaltene Mn-Zn-Fe-Oxalat eine monokline β -Oxalatstruktur aufweist. Ein ähnlicher Befund wurde bei der Herstellung von Fe-(II)-Oxalat beobachtet. Die Fällung bei Raumtemperatur lieferte ein monoklines β -Oxalat, während nach Fällung bei 90°C orthorhombisches Fe-Oxalat gefunden wurde [Angermann 2008]. Eine Probe nach thermischer Behandlung bei 500°C (Bereich III, *Abb. 5.1.1*) zeigt ausschließlich Röntgenreflexe einer Spinellphase (*Abb. 5.1.3*). Diese Reflexe sind stark verbreitert und weisen auf eine kleine Primärpartikelgröße verbunden mit einer ungeordneten Kationenverteilung hin. In Abhängigkeit von der Kalziniertemperatur konnten verschiedene Primärpartikelgrößen eingestellt werden. Die spezifische Oberfläche des 500°C getemperten Pulvers liegt bei ca. 40 m²/g. Die Berechnung des Partikeldurchmessers aus der Linienverbreiterung des Diffraktogramms lieferte eine Partikelgröße von $d_{\text{XRD}} = 45 \text{ nm}$ (*siehe Tab. 5.1.1*).

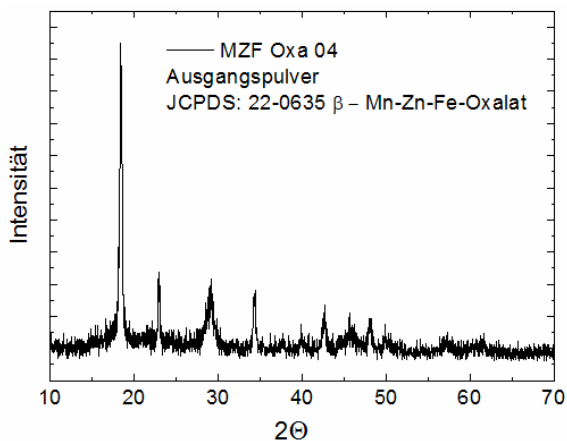


Abb. 5.1.2: Röntgendiffraktogramm des Oxalatausgangspulvers

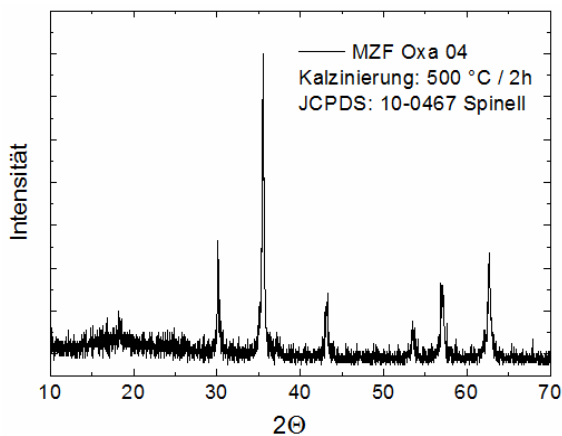


Abb. 5.1.3: Röntgendiffraktogramm eines kalzinierten Oxalatpulvers

Abb. 5.1.4a-d zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der Pulverprobe MZF Oxa 04 in verschiedenen Stadien der Temperaturbehandlung. Das

MnZnFe-Oxalat (*Abb. 5.1.4a*) ist durch nadel- und prismenförmige Morphologien gekennzeichnet. *Abb. 5.1.4b, c* stellen das bei 500°C getemperte Pulver dar. Es ist zu erkennen, dass sich die nanokristalline Spinellphase aus den Oxalatkristallen gebildet hat. Der Oxalathabitus bleibt bestehen und bildet die Aggregate des Ferritpulvers, welche wiederum aus kleinen Ferritprimärteilchen aufgebaut sind.

Tab. 5.1.1: *Morphologische Eigenschaften kalzinierter Ferritpulver, hergestellt durch thermische Zersetzung von Oxalaten*

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A_o (m ² /g)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF Oxa 04	Ausgangspulver AP	-	-	-	β- MnZnFe- Oxalat
	300 °C / 2h	420	3	-	Röntgenamorph
	400 °C / 2h	85	14	12 ± 2	Spinell
	500 °C / 2h	40	50	45 ± 4	Spinell
	750 °C / 2h	2	570	-	Hämatit & Spinell

Temperaturen von $T > 500^\circ\text{C}$ führten zum Phasenerfall der Spinellphase. Das thermodynamische Gleichgewicht führte (Stadium IV, *Abb. 5.1.1*) bei kalzinierten Proben (ca. 750°C / 2h) zur Bildung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) neben Spinell. Gleichzeitig wurde eine Verringerung der spezifischen Oberfläche auf 2 m²/g beobachtet. Dieses starke Kornwachstum wird in *Abb. 5.1.4d* im REM-Bild ersichtlich.

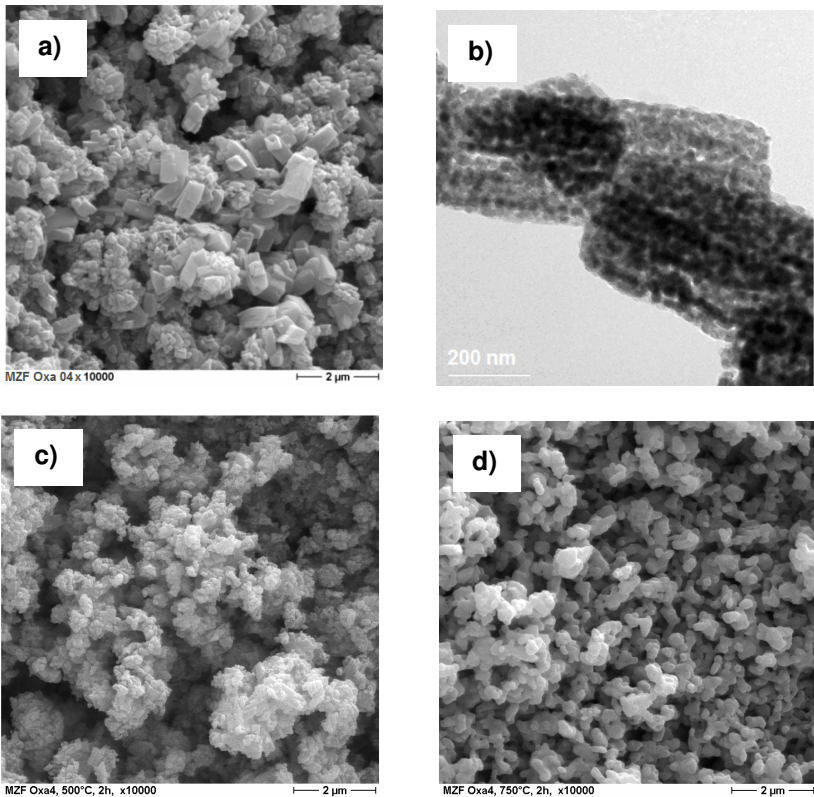


Abb. 5.1.4: REM-Aufnahmen: a) Oxalatausgangspulver b, c) kalziniertes Pulver bei 500 °C / 2h, d) kalziniert bei 750 °C / 2h

Der Prozess der Oxalatmischfällung hat folgende Vorteile:

- Zusammensetzung der nanoskaligen Ferritpulver entsprechen der nominellen Ferritzusammensetzung (Tab. 5.1.2)
- geringe Konzentration an Verunreinigungen (Tab. 5.1.2)
- automatisierte Verdampfungstrocknung ersetzt aufwendigen Waschprozess

- Oxalatfällungsparameter nehmen Einfluss auf Ferritagglomeratgröße
- Ferriteilchengröße durch Kalzinieratemperatur einstellbar.

Nachteile sind:

- thermischer Zersetzungsprozess notwendig
- Habitus der Oxalattpulver bleibt bestehen, Primärpartikel bilden große Agglomerate.

Tab. 5.1.2: *Ergebnis der chemischen ICP - Analyse einer Nanopulverprobe aus Oxalatfällung*

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF Oxa 04	11,912 ±	53,079 ±	34,993 ±	< 0,004	< 0,005
500 °C / 2h	0,002	0,001	0,003		

5.1.2 Sol-Gel-Verfahren (MZF SoG)

Das Syntheseverfahren wurde bereits im Kapitel 4.2.2 detailliert geschildert. Bei den durchgeführten Versuchsreihen wurden ausschließlich die Rohstoffe variiert. Eine Auflistung der Versuchsnomenklaturen ist in *Tab. II* im Anhang dieser Arbeit zu finden. Bei dieser Methode werden Kationen in ein organisches Netzwerk eingebaut, welches sich aus Citrationen und Ethylenglycol durch Kondensationsprozesse bildet.

Der thermogravimetrische Zersetzungsprozess eines getrockneten Gels (MZF SoG 05) verläuft sehr definiert (*Abb. 5.1.5*). Die Zersetzung des Gels verläuft in einem weiten Temperaturbereich (I) und beginnt bei ca. 150°C.

Dieser Bereich ist durch einen starken Masseverlust gekennzeichnet und ist bei Temperaturen um 350°C weitestgehend abgeschlossen. Eine Erklärung für diesen exothermen Prozess ist die Zersetzung des Gels und damit der Netzwerkzerfall. Somit kann die Pulverprobe mit dem umgebenden Sauerstoff reagieren und den kompletten Ferrit bilden. Nach der Gelzersetzung (II) ist lediglich bei 700°C eine kleine Masseänderung zu erkennen, die die Zersetzung der Spinellphase anzeigt.

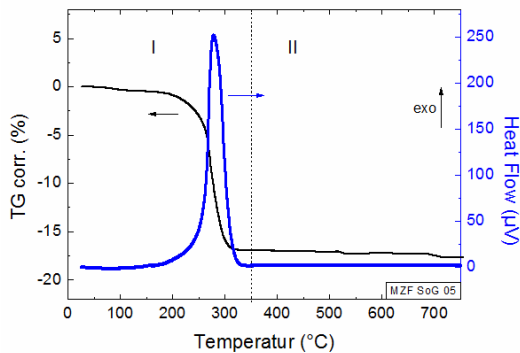


Abb. 5.1.5: *Typischer DTA/TG - Kurvenverlauf der thermischen Zersetzung von Pulvern aus der Sol-Gel Methode*

Die thermische Zersetzung der Gelpulverprobe bei definierten Temperaturen (Kalzinierung) führte zu spezifischen Oberflächen von 43 bis 6 m²/g (Tab. 5.1.3). Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 5.1.6) einer bei 500°C / 2h kalzinierten Pulverprobe zeigte wiederum sehr breite Reflexlagen, welche der Spinellphase zugeordnet werden können.

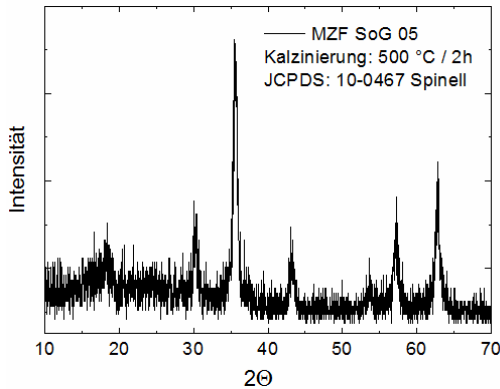


Abb. 5.1.6: *Typisches Röntgendiffraktogramm eines bei 500 °C kalzinierten Sol-Gel-Pulvers*

Eine Kalzinierung des Pulvers bei 750°C verursachte einen partiellen Phasenzерfall in Hämatit. Die abgeschätzte Primärpartikelgröße aus der spezifischen Oberfläche beträgt $d_{\text{BET}} = 200 \text{ nm}$ (Tab. 5.1.3).

Tab. 5.1.3: *Gegenüberstellung struktureller Eigenschaften kalzinierter Oxidpulver aus dem Sol-Gel-Prozess*

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A_0 (m ² /g)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF SoG 05	Ausgangspulver AP	-	-	-	Röntgenamorph
	350 °C / 2h	43	27	14 ± 3	Spinel
	500 °C / 2h	38	30	17 ± 4	Spinel
	750 °C / 2h	6	200	-	Hämatit & Spinel

Im Ausgangszustand des Pulvers konnten sehr glatte und muschelförmige Bruchflächen beobachtet werden (Abb. 5.1.7a). Das starke Agglomerationsverhalten der nanoskaligen Ferritpulver zeigte sich bei der Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen des bei 500°C kalzinierten

Pulvers (Abb. 5.1.7b, c). Die bei 750°C kalzinierte Pulverprobe wies im Vergleich dazu ein erhöhtes Kornwachstum mit starken Reaktionsbrücken zwischen den einzelnen Partikeln auf (Abb. 5.1.7d).

Eine ICP-Analyse zur Kontrolle der Mn-Zn-Fe Zusammensetzung wurde an Probe MZF SoG 05 500°C / 2h durchgeführt. Das Ergebnis (Tab. 5.1.4) bestätigte, dass die geforderte Bruttozusammensetzung sehr gut eingehalten wurde und die Probe nur geringe Verunreinigungen aufwies.

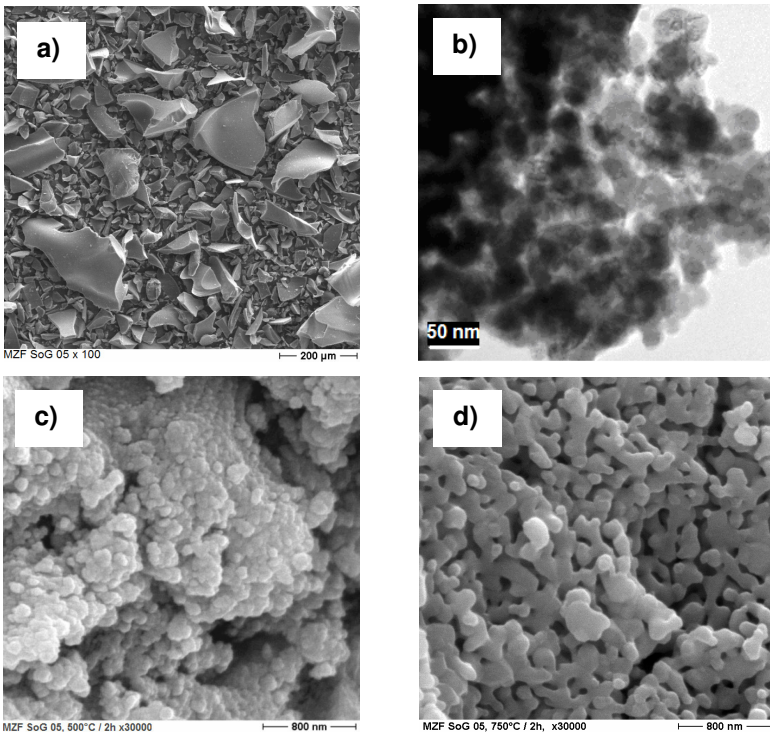


Abb. 5.1.7: REM-Aufnahmen: a) Ausgangspulver b, c) kalziniertes Pulver bei 500 °C / 2h, d) kalziniert bei 750 °C / 2h

Tab. 5.1.4: *Ergebnis der chemischen ICP - Analyse einer Nanopulverprobe aus dem Sol-Gel-Verfahren*

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
Theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF SoG 05 500 °C / 2h	11,958 ± 0,003	52,987 ± 0,001	35,055 ± 0,004	< 0,002	< 0,005

Aus der Sol-Gel Synthese lassen sich folgende Vor- und Nachteile ableiten:

Vorteile:

- quantitative Zusammensetzung der Pulver entsprechend der gewünschten Ferritzusammensetzung (Tab. 5.1.4)
- geringe Konzentrationen an eingebrachten Verunreinigungen (siehe Tab. 5.1.4)
- große Masseausbeute (bis 80g Ferrit je nach Becherglasgröße)
- thermischer Trocknungsprozess ersetzt aufwendigen Waschprozess
- keine Inertgasatmosphäre notwendig (es wird von Fe³⁺-Ionen ausgegangen)
- Temperaturbehandlung bietet breiten Bereich der Partikelgrößenvariation

Nachteile:

- Thermischer Zersetzungsprozess notwendig, der mit großer Rauch- und Geruchsentwicklung verbunden ist Arbeiten im Abzug
- Primärpartikel bilden große Agglomerate und erfordern einen zusätzlichen Mahlprozess.

5.1.3 Hydroxidfällung (MZF Hyd)

Die Synthesemethode der Hydroxidfällung verläuft unter stetiger Kontrolle des pH-Wertes der Lösung. Erst in einem sehr basischen Bereich um pH 12 kommt es zur Bildung der gewünschten Phasenzusammensetzung. Die Pulvergewinnung erfolgt über einen mehrstufigen aufwendigen Wasch- und Filtrationszyklus. Eine Beschreibung dieser Methode ist in Kapitel 4.4.2 wiedergegeben. Eine Zusammenstellung der Versuche ist in *Tab. III* im Anhang aufgeführt.

Den typischen Verlauf der thermischen Zersetzung eines Hydroxidpulvers (MZF Hyd 02) zeigt *Abb. 5.1.8*. Der Temperaturbereich (I) bis 150°C ist durch einen stark endothermen Prozess gekennzeichnet, welcher mit einem Masseverlust der Probe korreliert. Dies ist mit der Abgabe von oberflächlichen Adsorbaten Verunreinigungen und strukturgebundenem Wasser zu erklären. Eine weitere Temperaturerhöhung führt bei ca. 300°C zu einem exothermen Prozess (II). Dieser ist auf ionische Umordnungsprozesse im Ferrit zurück zuführen. Das Röntgendiffraktogramm in *Abb. 5.1.9* zeigt die Reflexlagen einer bei 500°C erhaltenen Spinellphase. Erst oberhalb von 600°C (Stadium III, *Abb. 5.1.8*) findet der Zerfall des Spinells unter Bildung eines Gemisches aus Hämatit und Spinell statt (exothermer Peak).

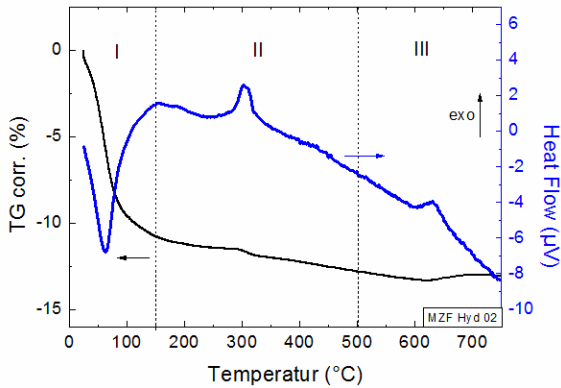


Abb. 5.1.8: DTA/TG - Kurvenverlauf der thermischen Zersetzung von Pulvern aus Hydroxidfällung

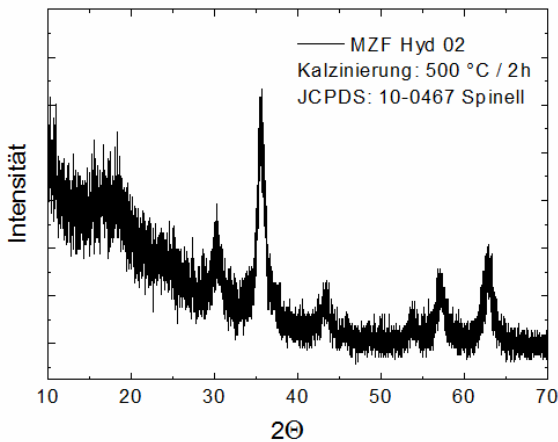


Abb. 5.1.9: Röntgendiffraktogramm eines kalzinierten Hydroxidpulvers

Das gefällte Ferritpulver zeigte eine sehr hohe spezifische Oberfläche von $180 \text{ m}^2/\text{g}$, was einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von $d_{\text{BET}} = 6 \text{ nm}$

entspricht. Bei Erhöhung der Kalzinierstemperatur steigt die Partikelgröße auf einen d_{BET} -Wert von ca. 1 μm an. Dies spricht für die hohe Reaktivität der Ferritpulver. In *Tab. 5.1.5* sind wesentliche Eigenschaften der kalzinierten Ferritpulver aufgezeigt. Die Berechnung der Partikelgröße aus der Breite der Röntgenreflexe erbrachte eine äquivalente Größenordnung der Primärpartikel wie aus der BET.

Tab. 5.1.5: *Gegenüberstellung struktureller Eigenschaften kalzinierter Oxidpulver am Beispiel einer Pulverprobe aus der Hydroxidfällung*

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A_0 (m^2/g)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF Hyd 02	Ausgangspulver AP	180	6	9 ± 2	Spinell
	350°C / 2h	170	7	11 ± 4	Spinell
	500°C / 2h	30	38	32 ± 5	Spinell
	750°C / 2h	1	950	-	Hämatit & Spinell

Auch bei der Hydroxidfällung war ein starkes Agglomerationsverhalten zu verzeichnen. *Abb. 5.1.10a* zeigt die bei 500°C / 2h kalzinierte Pulvercharge. TEM-Untersuchungen bestätigen das Vorhandensein von stark agglomerierten, nanoskaligen Ferritpulvern (*Abb. 5.1.10b*).

Die chemische Analyse der Pulverprobe (MZF Hyd 02 500°C / 2h) zeigt eine starke Abweichung der Ferritzusammensetzung von der nominellen Zusammensetzung (*Tab. 5.1.6*). Dies ist darauf zurückzuführen, dass im stark basischen Fällungsmedium Zn^{2+} -Ionen in Lösung gehen. Trotz des aufwendigen Wasch- und Filtrationsprozesses zur Entfernung überschüssiger Natronlauge verbleiben Verunreinigungen (CaO und SiO_2) im Pulver zurück. Verursacht wird dies durch Adsorption von Ionen an der

Partikeloberfläche oder durch NaOH in Hohlräumen der auskristallisierten Niederschläge. Diese würden im anschließenden Sinterprozess als Störgrößen wirken und eine gezielte Dotierung unmöglich machen.

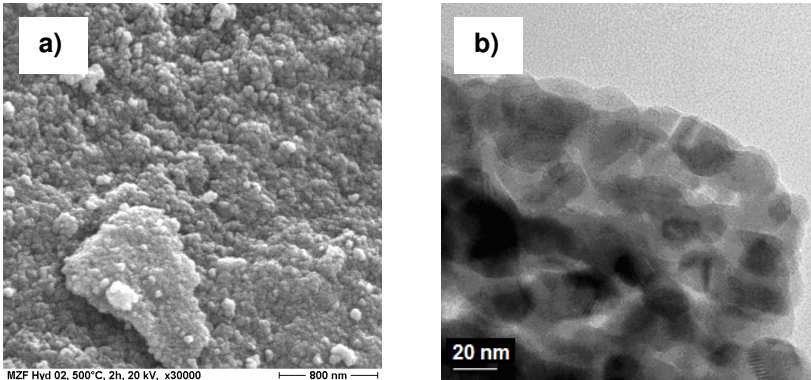


Abb. 5.1.10: a) REM- und b) TEM-Bild eines Hydroxidpulvers nach einer Kalzinierung von 500 °C / 2h

Tab. 5.1.6: Ergebnis der chemischen ICP - Analyse einer Nanopulverprobe aus der Hydroxidfällung

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF Hyd 02	9,821 ±	54,178 ±	36,001 ±	0,017	0,352
500 °C / 2h	0,005	0,002	0,002		

Folgende nennenswerte Vor- und Nachteile können für diese Präparationsmethode abgeleitet werden:

Vorteile:

- einfache Handhabung, da Synthese an Luft stattfindet

- vielfältige Variationsmöglichkeiten der Rohstoffe
- Fällungsprodukt ist MnZn-Ferrit als Spinellphase (kein Zwischenprodukt)
- kleine Partikelgrößen
- größere Versatzmengen möglich

Nachteile:

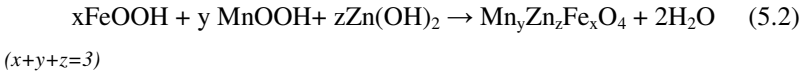
- aufwendiger Waschprozess
- Verschiebung der Bruttozusammensetzung (*Tab. 5.1.6*)
- starker Eintrag an Verunreinigungen durch Rohstoffe (*Tab. 5.1.6*).

5.1.4 Mikroemulsion (MZF Me)

Nach YENER ergibt sich innerhalb des Phasendiagramms AOT-ISO-H₂O eine Variation der Micellengröße. Daraus wurden unterschiedliche Zusammensetzungen für Reaktionslösungen abgeleitet [Yener 2001]. Die konkreten Versuchszusammensetzungen sind in *Tab. IV* im Anhang aufgelistet.

Bei der Fällung entstand ein sehr feinteiliger, flockiger Niederschlag, der sehr schwer filtrierbar war. Das thermische Zersetzungsverhalten gestaltete sich sehr komplex. *Abb. 5.1.11* zeigt den thermogravimetrischen Abbau eines Nanopulvers (MZF Me 01) aus der Mikroemulsion. Im ersten Temperaturabschnitt (I) beginnt die Zersetzung mit einem flach auslaufenden endothermen Reaktionsprozess, der mit einem geringen Masseabfall verbunden ist. Die Ursache dafür ist die Abgabe von physikalisch gebundenem Wasser und von oberflächlichen Anhaftungen wie Lösungsmittelresten. Ab ca. 200°C folgt ein sehr starker Masseabfall

verbunden mit mehreren exothermen Maxima. Es ist beschrieben, dass diese Phänomene aus der Umwandlung der entstandenen Hydroxide in Oxide (Gl. 5.2) und einer weiteren Eliminierung von Öl- und Lösungsmittelrückständen resultieren [Liu 1998, Kosak 2004].



Dieser Vorgang ist bei ca. 400°C beendet. Danach folgt eine relative Massekonstanz über den ganzen Temperaturbereich (II).

Abb. 5.1.12 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer Pulverprobe, die 2 h bei 500°C getempert wurde. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Methoden zeigte die Probe keine metastabile Spinellphase. Ein partieller Zerfall in eine eisenarme Spinellphase und Hämatit wurde festgestellt.

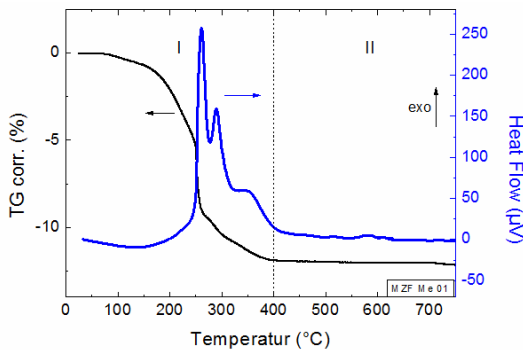


Abb. 5.1.11: DTA/TG - Kurvenverlauf der thermischen Zersetzung von Pulvern aus Mikroemulsion

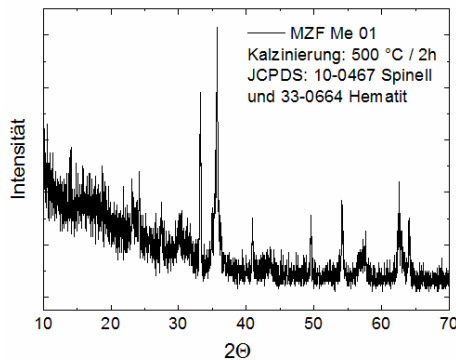


Abb. 5.1.12: *Typisches Röntgendiffraktogramm einer bei 500 °C kalzinierten Pulverprobe*

Die Kalzinierung der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen führte zu einer breiten Variation der Partikelgröße (*Tab. 5.1.7*). Die spezifische Oberfläche sinkt mit zunehmender Temperatur von 54 m²/g bis 0,9 m²/g.

Tab. 5.1.7: *Gegenüberstellung struktureller Eigenschaften kalzinierter Oxidpulver am Beispiel einer Pulverprobe aus dem Mikroemulsionsprozess*

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A ₀ (m ² /g)	d _{BET} (nm)	d _{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF Me 01	Ausgangspulver AP	54	21	-	röntgenamorph
	350 °C / 2h	26	45	15 ± 5	Spinell
	500 °C / 2h	15	80	-	Hämatit & Spinell
	750 °C / 2h	0,9	1150	-	Hämatit & Spinell

Abb. 5.1.13 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 500°C getemperten Probenpulvers. Das linke Bild (*Abb. 5.1.13a*) zeigt die lockere Agglomeration der Primärpartikel. Mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung

konnten diese Agglomerate zerstört werden. Es entstanden feindisperse, sphärische Partikel wie im TEM-Bild (Abb. 5.1.13b) sichtbar wird. Dies stellt einen eindeutigen Vorteil dieser Methode dar.

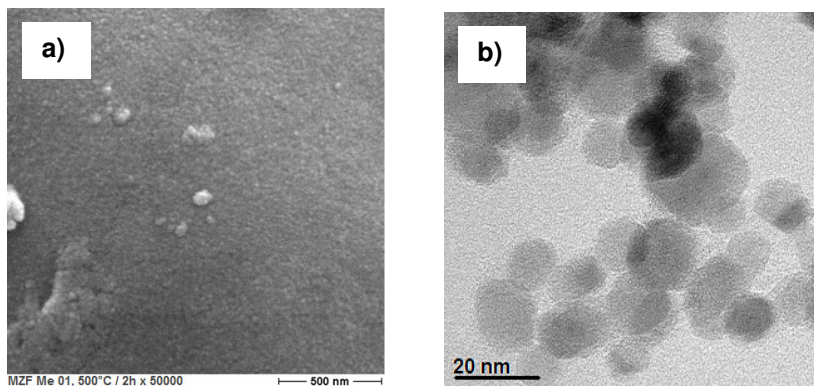


Abb. 5.1.13: a) REM- und b) TEM-Bild eines kalzinierten Pulvers (500 °C / 2h) aus der Mikroemulsion

Tab. 5.1.8 enthält das chemische Analyseergebnis. Es ist zu erkennen, dass die beabsichtigte Zielzusammensetzung nicht eingehalten werden konnte. Verantwortlich dafür ist offenbar die auftretende Phasentrennung (partielle Oxidation) und die Bildung von löslichen Kationenverbindungen (werden bei Filtration herausgewaschen).

Tab. 5.1.8: Ergebnis der chemischen ICP - Analyse einer Nanopulverprobe aus der Mikroemulsion

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF Me 01 500 °C / 2h	10,982 ± 0,001	58,109 ± 0,002	30,909 ± 0,002	0,031	0,412

Die Mikroemulsionsmethode kann als Verfahren zur Synthese von nanoskaligen Ferritpulvern wie folgt bewertet werden:

Vorteile:

- Synthese kann an Luft und in Bechergläsern durchgeführt werden
- sehr kleine Partikelgrößen mit homogener Verteilung
- leicht zerstörbare Agglomerate

Nachteile:

- Verwendung nur von leicht löslichen Rohstoffen (Nitrate)
- sehr aufwendiger Wasch- und Filterprozess (Problem: vollständiges Entfernen des AOT)
- enger Variationsraum durch ternäres Phasensystem (Tröpfchen)
- starker Eintrag an Verunreinigungen durch Rohstoffe
- Phasentrennung durch sehr reaktive Partikel
- sehr kleine Versatzmengen.

5.1.5 Karbonatmischfällung (MZF Cab)

Das Fällungsprodukt MZF Cab 02 ist ein Karbonatmischkristall und zeigt röntgenographisch (*Abb. 5.1.16b*) die Reflexlagen eines einphasigen Mischkristalls (Siderit⁽¹⁾). Nach einer inert geführten Trocknung im Rotationsverdampfer wurden die Versuchspulver (Anhang *Tab. V*) auf ihr thermogravimetrisches Abbauverhalten untersucht. *Abb. 5.1.14* zeigt die

⁽¹⁾ Siderit: (sog. *Eisenkalk*, oder *Eisenspat*) Mineral aus der Mineralklasse der wasserfreien Carbonate ohne fremde Anionen und es kristallisiert im trigonalen Kristallsystem mit der chemischen Zusammensetzung FeCO_3 . MnZn-Ferrit beinhaltet Eisen als kationsiche Hauptkomponente, daher kristallisiert das Fällprodukt bei der Karbonatsynthese als Siderit

DTA/TG-Kurve einer getrockneten Pulverprobe. Ein scharfer, endothermer DTA-Peak bei ca. 250°C resultiert aus der thermischen Umsetzung des Mischkristallkarbonates zum MnZn-Ferrit (I). Dieser Prozess verläuft anhand der in Gl. 5.3 formulierten Reaktionsgleichung. Dabei verliert die Probe fast 40 % ihrer Masse. Eine weitere Temperaturerhöhung liefert keine signifikanten Effekte im dargestellten Kurvenverlauf (II).

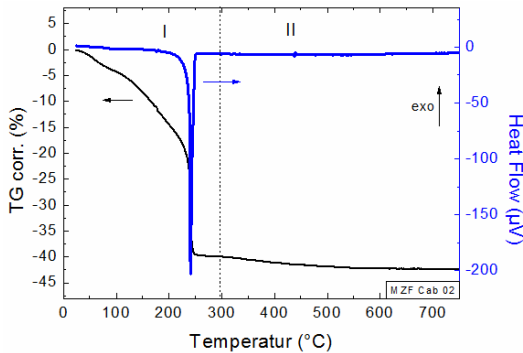


Abb. 5.1.14: DTA/TG – Kurve der thermischen Zersetzung eines Probenpulvers aus Karbonatfällung

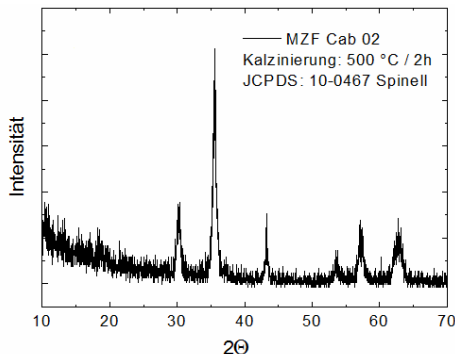


Abb. 5.1.15: Röntgendiffraktogramm einer kalzinierten Pulverprobe

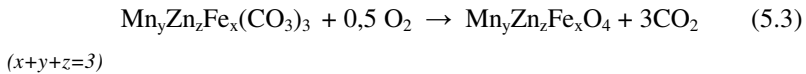


Abb. 5.1.16a zeigt eine REM-Aufnahme des getrockneten Karbonatpulvers. Es sind kleine Karbonatkristalle mit quaderförmigem Habitus zu sehen. Aus der Messung der spezifischen Oberfläche wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von $d_{\text{BET}} = 21 \text{ nm}$ bestimmt.

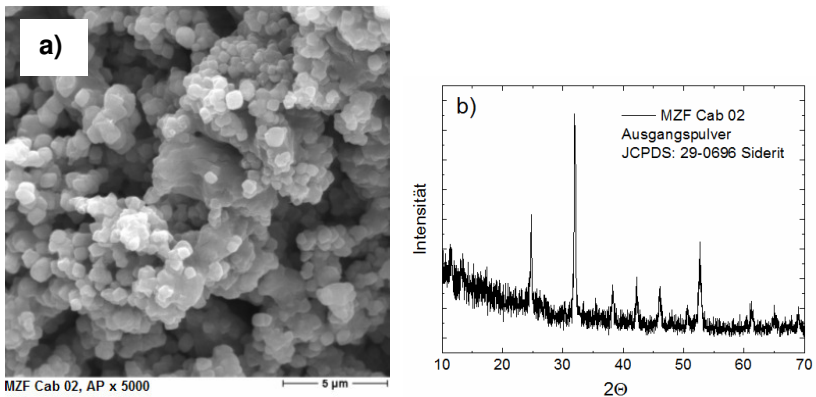


Abb. 5.1.16: a) REM Aufnahme des Ausgangspulvers (Siderit) und b) Phasendiffraktogramm

Die Pulverprobe, die bei 500°C / 2h thermisch zersetzt wurde, wies die Reflexlagen einer Spinellphase (Abb. 5.1.15) aus. Abb. 5.1.17 zeigt Bilder der elektronenmikroskopisch untersuchten Probenpulver.

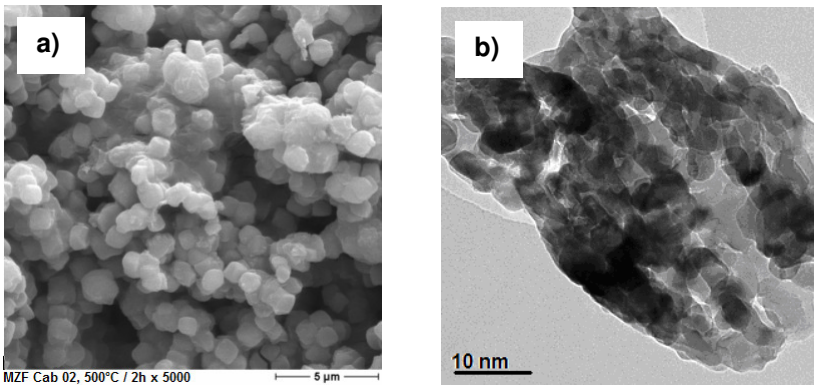


Abb. 5.1.17: a) REM- und b) TEM-Bild eines kalzinierten (500 °C / 2h) Pulvers aus der Karbonatfällung

Die Bildung nanoskaliger Ferritpartikel vollzieht sich analog der Oxalatfällung. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 750°C führte daher erwartungsgemäß zum partiellen Phasenzерfall unter Bildung von Hämatit. Entsprechend der Erhöhung der Kalzinierstemperatur war ein Kornwachstum und damit ein Absenken der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen (Tab. 5.1.9).

Tab. 5.1.9: Gegenüberstellung struktureller Eigenschaften kalzinierter Oxidpulver am Beispiel einer Pulverprobe aus dem Carbonatfällprozess

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A ₀ (m ² /g)	d _{BET} (nm)	d _{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF Cab 02	Ausgangspulver AP	-	-	-	Siderite
	350 °C / 2h	131	8	-	röntgenamorph
	500 °C / 2h	54	21	14 ± 7	Spinell
	750 °C / 2h	6	166	-	Spinell + Hämatit

Bei dem exemplarisch vorgestellten Probenpulver aus der Carbonatfällung konnte eine sehr gute Einhaltung der geforderten Bruttozusammensetzung nachgewiesen werden (Tab. 5.1.10).

Tab. 5.1.10: *Ergebnis der chemischen ICP - Analyse einer Nanopulverprobe aus der Carbonatfällung*

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF Cab 02 500 °C / 2h	11,543 ± 0,001	53,091± 0,002	35,366 ± 0,002	<0,005	<0,005

Für das Verfahren der Carbonatfällung lassen sich folgende Vor- und Nachteile anführen:

Vorteile:

- quantitative Precursorzusammensetzung entsprechend der geforderten Ferritzusammensetzung (Tab. 5.1.10)
- automatisierter Trocknungsprozess
- Temperaturbehandlung bietet breiten Bereich der Partikelgrößenvariation

Nachteile:

- thermischer Zersetzungsprozess notwendig
- große Mengen an Essigsäure durch Fe²⁺-Acetat-Herstellung (Destillation notwendig)
- ohne NH₄OH große Mengen an (NH₄)₂CO₃ notwendig
- Habitus der Carbonatpulver bleibt bestehen (große Agglomerate)
- inert geführter Fäll- und Trocknungsprozess unter Argon.

5.1.6 Hydrolyse aus Polyolen (MZF Hyl)

Bei diesem Herstellungsverfahren wurden Versuchsreihen entwickelt, die sich auf eine Variation des Lösungsmediums beschränken. Die zugehörigen Versuchsreihen sind in *Tab. VI* (Anhang) dargestellt. Das getrocknete Reaktionsprodukt wurde thermogravimetrisch untersucht. *Abb. 5.1.18* zeigt exemplarisch den typischen Kurvenverlauf einer ausgewählten Probe (MZF Hyl 02). Im Temperaturbereich (I) wird adsorbiertes Wasser und Anhaftungen bis ca. 150°C abgebaut. Der zweite Temperaturbereich (II) präsentiert den größten Masseverlust, der durch den Abbau von Lösungsmittelresten verursacht wird. Dabei liegt das DTA-Maximum beim Siedepunkt des Lösungsmittels [Cai 2007].

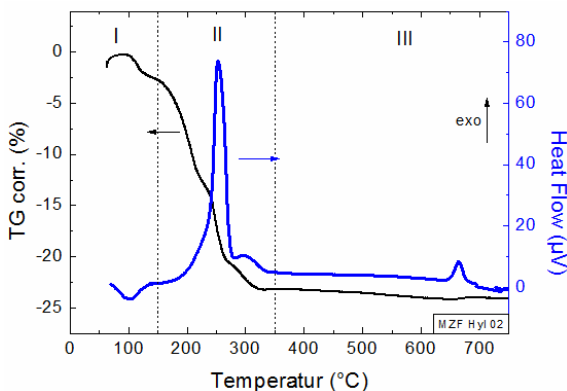


Abb. 5.1.18: DTA/TG – Kurve der thermischen Zersetzung eines Probenpulvers aus dem Polyol-Verfahren

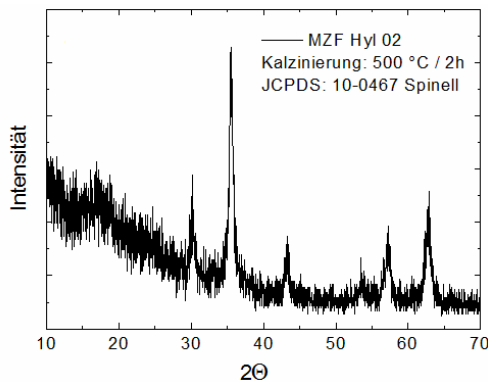


Abb. 5.1.19: Röntgendiffraktogramm einer kalzinierten Pulverprobe

Abb. 5.1.19 zeigt das Röntgendiffraktogramm der bei 500°C kalzinierten Pulverprobe mit signifikanten Reflexlagen der Spinellphase. Die ermittelte Primärpartikelgröße lag bei $d_{\text{XRD}} = 11 \text{ nm}$ und konnte mit der berechneten Partikelgröße d_{BET} bestätigt werden (Tab. 5.1.11). REM-Aufnahmen (Abb. 5.1.20a) zeigen ein loses flockiges Mikrogefüge des Pulvers. Mit Hilfe von TEM-Bildern (Abb. 5.1.20b) konnte eine geringe Partikelagglomeration nachgewiesen werden.

Tab. 5.1.11: Gegenüberstellung struktureller Eigenschaften kalzinierter Oxidpulver am Beispiel einer Pulverprobe aus dem Polyol-Prozess

Probe	Kalziniertemperatur (°C)	A_0 (m^2/g)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	Phasenbestand nach XRD
MZF Hyl 02	Ausgangspulver AP	-	-	-	röntgenamorph
	350°C / 2h	154	8	7 ± 3	Spinell
	500°C / 2h	91	13	11 ± 5	Spinell
	750°C / 2h	6	192	-	Spinell + Hämatit

Ein Phasenzерfall in Hämatit ist erst bei der 750°C / 2h getemperten Probe zu erkennen (vgl. *Abb. 5.1.14* Bereiche III: Phasenzерfall des Spinells zu Hämatit gekennzeichnet durch exothermen DTA-Peak). Bei dem Pulver wurde eine spezifische Oberfläche von 6 m²/g analysiert, was auf ein erhöhtes Kornwachstum zurückzuführen ist.

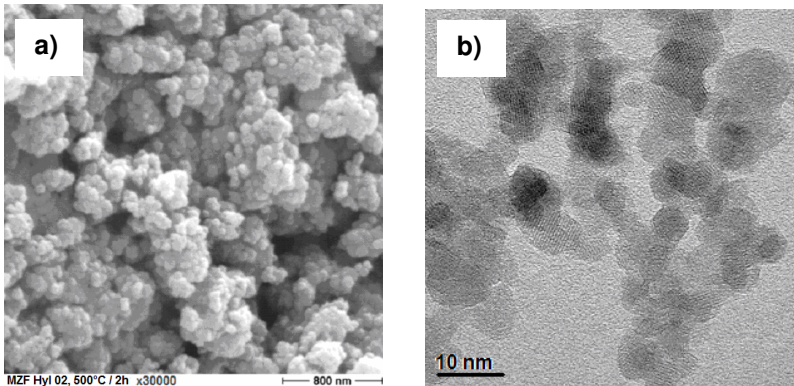


Abb. 5.1.20: REM-Aufnahmen von Pulverproben: a) REM- und b) TEM-Bild eines Pulvers nach einer Kalzinierung bei 500 °C / 2h

Mit Hilfe der chemischen Analyse (*Tab. 5.1.12*) konnte eine geringe Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung festgestellt werden.

Tab. 5.1.12.: Ergebnis der chemischen ICP – Analyse einer Nanopulverprobe aus dem Polyol-Verfahren

	<u>Elemente (Mol%)</u>			<u>Verunreinigungen (Ma.%)</u>	
	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂
theoretisch	11,9	53,1	35,0	-	-
MZF Hyl 02	11,813 ±	53,178 ±	30,009 ±		
500 °C / 2h	0,004	0,003	0,001	< 0,004	< 0,006

Aus dem Polyol-Verfahren resultieren nachfolgend aufgeführte Vor- und Nachteile:

Vorteile:

- kein aufwendiger Syntheseprozess
- geringe Agglomeration und kleine Partikelgrößen
- keine Überführung zum Oxid notwendig

Nachteile:

- aufwendiger Waschprozess und Zentrifugierung (Abtrennung der Polyolreste schwierig)
- inert geführter Syntheseprozess.

5.2 Vergleichende Bewertung der nasschemischen Syntheseverfahren

Die Betrachtung der Ergebnisse aus den einzelnen Synthesemethoden hat gezeigt, dass nanoskalige MnZn-Ferritpulver erfolgreich hergestellt werden können. In Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen und der Kalziniertemperatur konnten nanoskalige Ferritpulver in einem großen Primärpartikelgrößenbereich bis 1000 nm mit Erfolg hergestellt werden. Die Synthesemethoden wurden beispielhaft an ausgewählten Proben vorgestellt. Damit ist der Stand der Technik (siehe Kapitel 3.3) auf dem Gebiet der nasschemischen Methoden bestätigt und erweitert worden. So können nun mit Hilfe dieser Arbeit nanoskalige MnZn-Ferritpulver über die Oxalatfällung bzw. den Polyol-Prozess erfolgreich synthetisiert werden. Im Vorfeld konnten keine aussagekräftigen Literaturstellen gefunden werden, die sich mit diesen Präparationsmethoden für MnZn-Ferrite beschäftigten. Eine detaillierte Beschreibung und Darstellung der Versuchspulver in Abhängigkeit von den Fällungsparametern sind dem Forschungsbericht aus dem Projekt “fanimat nano shape“ zu entnehmen [Angermann 2009].

Für die Auswahl einer geeigneten Methode zur Herstellung von MnZn-Ferritpulvern wurden Vor- und Nachteile benannt. Daraus lassen sich qualitative Kriterien festlegen, mit denen die Verfahren verglichen werden können (Tab.5.2.1).

Tab. 5.2.1: *Zusammenfassung wichtiger Bewertungskriterien für die angewandten Synthesemethoden*

Methode	Vorteile	Nachteile
Oxalatfällung MZF Oxa	<ul style="list-style-type: none"> - quantitative Fällung - geringe Verunreinigungen - große Masseausbeute 	<ul style="list-style-type: none"> - starkes Agglomerationsverhalten - inerte Prozessführung
Sol-Gel-Verfahren MZF SoG	<ul style="list-style-type: none"> - quantitative Fällung - geringe Verunreinigungen - große Masseausbeute 	<ul style="list-style-type: none"> - starke Rauchentwicklung bei thermischer Zersetzung - starkes Agglomerationsverhalten
Hydroxidfällung MZF Hyd	<ul style="list-style-type: none"> - einfaches Prozesshandling - Fällungsprodukt ist Oxid 	<ul style="list-style-type: none"> - komplexes Zersetzungsverhalten - aufwendiger Wasch- und Filtrationsprozess - Verschiebung der Bruttozusammensetzung - großer Verunreinigungsgrad
Mikroemulsion MZF Me	<ul style="list-style-type: none"> - sehr kleine Partikel - homogene Partikelverteilung - Fällungsprodukt ist Oxid - geringe Agglomeration 	<ul style="list-style-type: none"> - komplexes Zersetzungsverhalten - aufwendiger Wasch- und Filtrationsprozess - Verschiebung der Bruttozusammensetzung - großer Verunreinigungsgrad
Carbonatfällung MZF Cab	<ul style="list-style-type: none"> - quantitative Fällung - geringe Verunreinigungen - Zersetzungsverhalten 	<ul style="list-style-type: none"> - geringe Masseausbeute - großer Lösungsmittelverbrauch
Polyol-Methode MZF Hyl	<ul style="list-style-type: none"> - einfaches Prozesshandling - geringe Agglomeration - Fällungsprodukt ist Oxid 	<ul style="list-style-type: none"> - sehr geringe Masseausbeute - inert geführter Fällprozess - aufwendiger Filtrationsprozess

Aus diesem Vergleich geht die Oxalatmischfällung als besonders vorteilhafte Methode zur MnZn-Ferritpulverherstellung hervor. Aufgrund der kürzeren Dauer des Fällprozesses und der geringen Kristallitgröße der Oxalatkristalle wurde aus der Vielzahl der durchgeführten Versuche der Oxalatfällung (siehe Anhang Tab. I) die Versuchsreihe MZF Oxa 04 (Fällung bei Raumtemperatur) ausgewählt. Alle weiterführenden Untersuchungen wurden mit einem nanoskaligen Ferritpulver durchgeführt, welches durch thermische Zersetzung des Oxalats MZF Oxa 04 bei 500°C / 2h erhalten wurde. Von diesem Pulver wurden größere Ansätze (ca. 300 g) hergestellt, um ergänzende Untersuchungen zur Pulvercharakterisierung anzufertigen.

5.3 Eigenschaften kalzinierter Ferritpulver

Die in Kapitel 5.1.1 dargestellten Ergebnisse zeigten, dass infolge der thermischen Zersetzung von MnZnFe-Oxalat ein Spinell bis $T \leq 500^\circ\text{C}$ (Temperaturbereich II (vgl. Abb. 5.1.1)) existiert. Um den Zustand dieses Spinellferrits genauer zu untersuchen, wurden durch Kalzinierung (300°C , 400°C und 500°C mit 2h Haltezeit) drei Ferritpulverchargen hergestellt. Infolge der Temperung wurden sehr große spezifische Oberfläche von 3 bis $40\text{ m}^2/\text{g}$ erzielt (siehe Tab. 5.1.1).

5.3.1 Charakterisierung des metastabilen Defektspinellferrits

a) Phasenbestand kalzinierter MnZnFe-Oxalate

Aus der Oxalatpulvercharge MZF Oxa 04 wurden infolge unterschiedlicher Kalziniertemperaturen Ferritpulver unterschiedlicher Partikelgrößen hergestellt. Ausgehend von den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen dreier Ferritpulver in Abb. 5.3.1 wurde die Gitterkonstante a_0 und der Fe^{2+} -Gehalt über Titration bestimmt.

Tab. 5.3.1: *Ergebnisse der Gitterkonstante und Fe^{2+} -Gehalt der MnZn-Ferritpulver*

Temperatur- behandlung	300 °C	400 °C	500 °C	1150 °C
a_0 (Å)	8,38 $\pm 0,08$	8,394 $\pm 0,007$	8,495 $\pm 0,003$	8,4973 $\pm 0,0006$
Fe^{2+} (Ma.%)	0,07	0,02	0,05	1,76

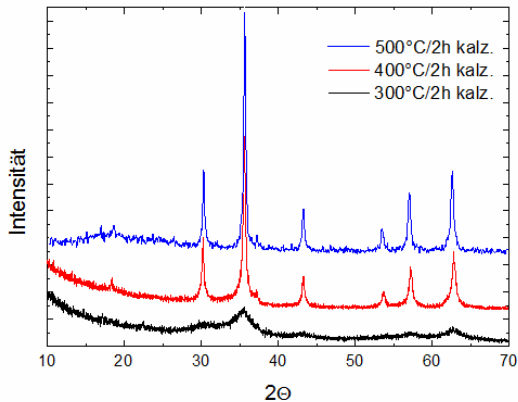


Abb. 5.3.1: Röntgendiffraktogramme der kalzinierten MnZnFe-Oxalate

Tab. 5.3.1 zeigt, dass mit steigender Kalziniertemperatur die Gitterkonstante a_0 ansteigt. Die 300°C und 400°C kalzinierten Pulverproben zeigen eine kleine Gitterkonstante, was auf eine hoch fehlgeordnete Spinellstruktur hinweist. Bei einer Kalziniertemperatur von 500°C zeigt das Ferritpulver eine Gitterkonstante, die sich mit der Gitterkonstante einer bei 1150°C gesinterten Ferritprobe vergleichen läßt. Daraus kann geschlußfolgert werden, dass infolge der Temperaturbehandlung eine Umordnung der Kationen im Spinellgitter statt gefunden hat. Die zugeführte Energie durch Temperung bewirkt kationische Umordnungsprozesse wobei die Spinellstruktur bestehen bleibt. In jedem der drei Ferritproben konnte kaum zweiwertiges Eisen nachgewiesen werden. In Anbetracht dieser Ergebnisse führen die Kalziniertemperaturen 300°C, 400°C und 500°C zu Ferritpulver, die strukturell als Defektspinelle deklariert werden können.

b) Metastabiler Phasenbestand des Ferrits

Röntgenographische Untersuchungen (siehe *Abb. 5.1.3*) haben gezeigt, dass die thermische Zersetzung von MnZnFe-Oxalat bei 500°C / 2h zu einem phasenreinen Spinellferritpulver führt. Dies ist erstaunlich, da eigentlich nach dem Phasendiagramm des Systems (*Abb. 3.3*) die Bildung einer Mischung aus Hämatit plus Spinell zu erwarten wäre. Offensichtlich führt der thermische Abbau des Oxalats zu einem metastabilen Spinellzustand. Möglicherweise wird dies durch eine statistische Verteilung der Mn^{2+} -, Zn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen im Gitter des Oxalatmischkristalls begünstigt, so dass die Anordnung der Kationen im kubisch dichtgepackten Gitter der Spinellstruktur bereits vorgebildet ist.

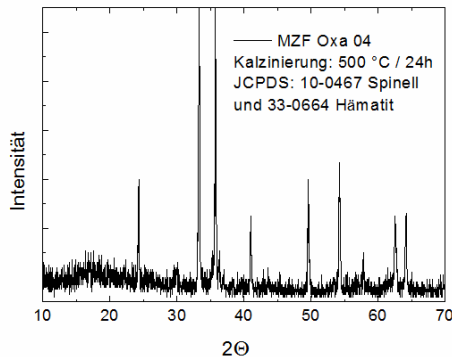


Abb. 5.3.2: Röntgendiffraktogramm der Probe MZF Oxa 04 bei 500 °C / 24h

Eine 24-stündige Kalzinierung bei dieser Temperatur führte erwartungsgemäß zum partiellen Zerfall der Spinellphase in Hämatit und Spinell, wie das Röntgendiffraktogramm in *Abb. 5.3.2* zeigt. Damit wurde

gezeigt, dass der zunächst nach zwei Stunden bei 500°C gebildete Spinell tatsächlich metastabilen Charakter hat.

c) Messung der Sättigungsmagnetisierung

Zur Pulvercharakterisierung wurde die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke an unterschiedlich getemperten Probenpulvern mittels SQUID-Magnetometer aufgenommen (Abb. 5.3.3, Abb. 5.3.4). Allgemein zeigen alle Pulver ein magnetisches Moment, was auf das Vorhandensein einer ferrimagnetischen Spinellphase hinweist. Mit steigender Kalzinierdauer steigt die Primärpartikelgröße. Hingegen nimmt der Grad kationischer Fehlordnung weiter ab. Die bei 300°C getemperte Probe zeigt aufgrund der kleinen Partikelgröße ein superparamagnetisches Verhalten und damit keine Hystereseschleife. Dagegen ist eine typisch weichferritische Hystereseschleife bei der 400°C getemperten Probe deutlich zu erkennen, die eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_s aufweist.

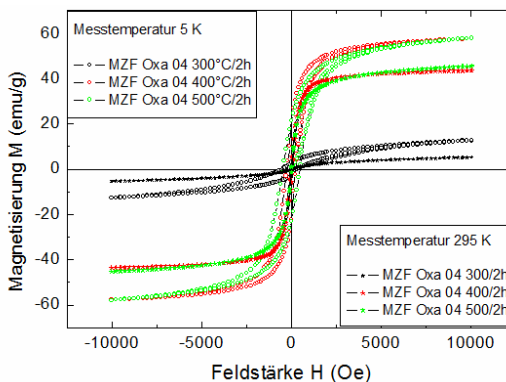


Abb. 5.3.3: Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung in a) als komplette Hystereseschleife

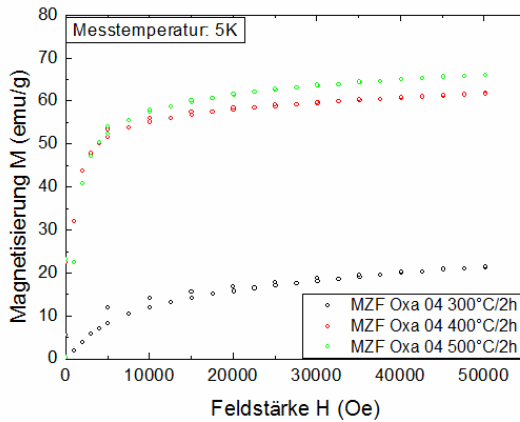


Abb. 5.3.4: *Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung im Bereich der Sättigungsmagnetisierung*

Die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur ist aufgrund der allgemeinen Temperaturabhängigkeit $M_s(T)$ deutlich geringer.

d) Mössbauerspektroskopische Untersuchungen

Die getemperten Pulverproben bei 300°C, 400°C und 500°C wurden mössbauerspektroskopisch untersucht, um den Defektspinellzustand zu charakterisieren. Das Spektrum der bei 300°C behandelten Probe in Abb. 5.3.5 weist bei Raumtemperatur ausschließlich ein Quadrupoldublett auf - es lässt sich gut durch zwei Dubletts darstellen.

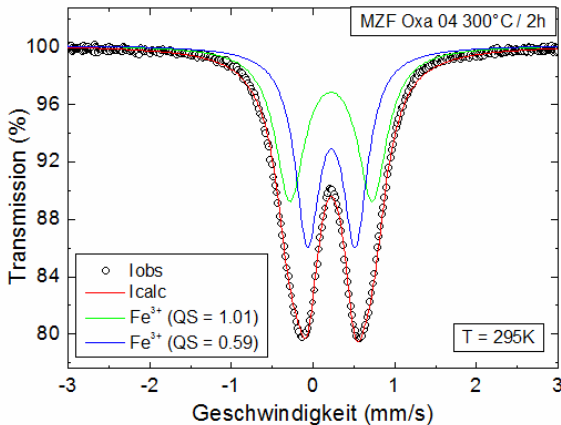


Abb. 5.3.5: Mössbauerspektrum mit Auswertung der Ferritpulverprobe (getempert bei 300 °C / 2 h)

Das zeigt, dass das Material bei Raumtemperatur superparamagnetisch ist und sich unterhalb der blocking-temperature befindet. Die Reaktion des ⁵⁷Fe in den Partikeln verläuft mit Relaxationszeiten von $\tau < \tau_L^{(2)}$ (superparamagnetisches Dublett) [Šepelák 2004]. Die 400°C getemperte Probe (Abb. 5.3.6) weist neben dem zentralen superparamagnetischen Dublett eine Sextettstruktur auf. Diese lässt sich gut durch ein Sextett mit einem scharfen Wert für das lokale magnetische Feld darstellen. Ein weiteres Sextett charakterisiert eine weite Feldverteilung mit Relaxationszeiten $\tau > \tau_L$.

Bei der 500°C getemperten Pulverprobe (Abb. 5.3.7) überwiegt der Sextettanteil des Signals nun bei Weitem. Das heißt, die meisten Teilchen

⁽²⁾ τ_L ... Larmor Präzession: ist die Präzessionsbewegung (Drehkraft) der magnetischen Momente von Elektronen der Atomkerne infolge eines äußeren Magnetfeldes.
Für ⁵⁷Fe ist $\tau_L \approx 10^{-8}$ bis 10^{-9} [s].

weisen nun makroskopisch Magnetismus auf. Es gelingt wieder eine gute Beschreibung des Spektrums durch ein Sextett mit einem scharfen Feldwert und einem Sextett mit Feldverteilung.

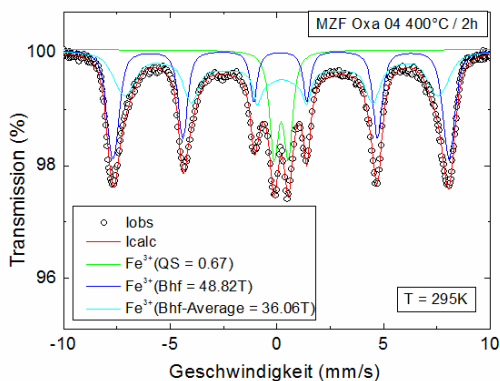


Abb. 5.3.6: Mössbauerspektrum getemperten Ferritpulverprobe 400 °C / 2 h

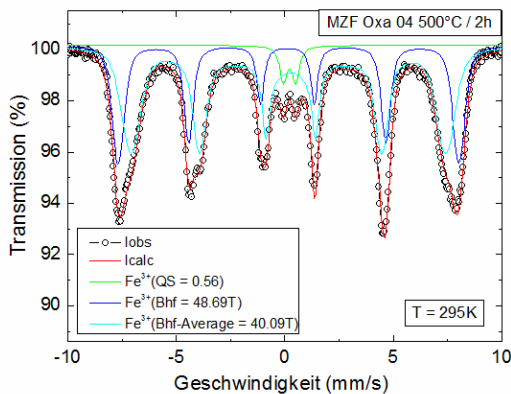


Abb. 5.3.7: Mössbauerspektrum getemperten Ferritpulverprobe 500 °C / 2 h

Insgesamt spiegelt sich bei den drei Proben eine zunehmende Teilchengröße wider. Diese Ergebnisse sind konsistent mit dem steigenden magnetischen Moment $300^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C} > 500^{\circ}\text{C}$.

5.3.2 Phasenumwandlung nanoskaliger MnZn-Ferritpulver

Die Formation von MnZn-Ferriten aus oxidischen Rohstoffen in Abhängigkeit der Temperatur und Sinteratmosphäre ist seit langem bekannt [Eveno 1977, Kimura 1985]. Abb. 5.3.8 beschreibt idealisiert die Phasenbildung von MnZn-Ferriten in Abhängigkeit der Temperatur. Infolge des Aufheizprozesses bildet sich MnZn-Ferrit über Zwischenphasen der Ausgangsstoffe (Fe_2O_3 , Mn_3O_4 und ZnO) erst bei Temperaturen $> 1100^{\circ}\text{C}$. Untersuchungen zur Abfolge der Phasenumwandlung von aus Oxalaten hergestellten MnZn-Ferritpulvern wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

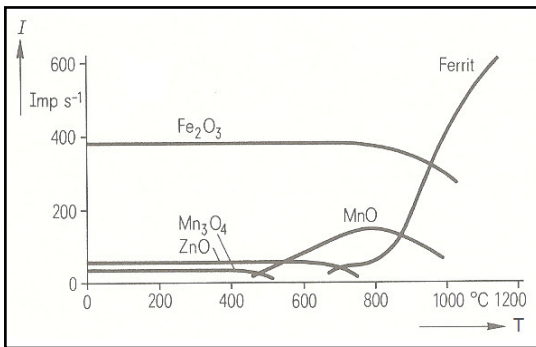


Abb.: 5.3.8: *Phasenbildung von MnZn-Ferriten aus oxidischen Rohstoffen an Luft – Auftragung der Intensitätsmaxima I (aus Röntgen-diffraktogrammen) als Funktion der Temperatur [Kampczyk 1978]*

Zum näheren Verständnis der Vorgänge beim Aufheizen und Sintern von nanoskaligen MnZn-Ferritpulver wurden zunächst Untersuchungen zum thermischen Verhalten einer durch thermische Zersetzung von Oxalat bei 500°C synthetisierten Spinellferritprobe untersucht. *Abb. 5.3.9* zeigt den thermischen Zersetzungsprozess einer 500°C kalzinierten Ferritprobe beim Aufheizen. Im Temperaturbereich bis ca. 200°C werden Adsorbatschichten entfernt. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie belegen, dass die Spinellstruktur mit $a_0 = 8,4961 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ beibehalten wird (*Abb. 5.3.10a*). Bei Temperaturen oberhalb 200°C beginnt sukzessive der Zerfall der Spinellphase in Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dieser ist mit einem Masseverlust ab 450°C verbunden, der bis ca. 650°C anhält. Bei dieser Temperatur zeigte die Probe einen hohen Hämatitanteil und einen Rest Spinellphase (*Abb. 5.3.10b*). Röntgenographisch verringert sich die Linienbreite der Reflexe, was mit einer Verringerung der Kristallbaufehler und Kornwachstum zu erklären ist. Jedoch kann die komplette Masseabnahme nicht vollständig mit diesem Zerfallsprozess erklärt werden. Eine wissenschaftliche Erklärung dieses Phänomens ist zur Zeit nicht möglich.

Bei einem weiteren Temperaturanstieg nimmt die Masse wieder zu. In Kombination mit einem stark exothermen Peak weist dies auf eine Sauerstoffaufnahme hin [Rozman 1998]. Es findet eine Aufoxidation der Manganionen ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$) statt. Es entsteht ein homogenes Zerfallsprodukt aus Hämatit, Bixbyit und einer zinkreichen Spinellphase (*Abb. 5.3.10c*).

Der weitere Temperaturanstieg führt ausschließlich zu einer kontinuierlichen Masseabnahme bis ca. 1150°C. In diesem Temperaturbereich (ab ca. 900°C) führen ionische Umordnungsprozesse und eine stetige Sauerstoffabgabe zur Abnahme der Hämatit- und Bixbyitphase zu Gunsten der thermodynamisch stabilen MnZn-Ferritspinellphase. Ein Abknicken der TG-Kurve kann als Ende der Spinellbildung gesehen werden. Bei Temperaturen oberhalb 1200°C liegt das Pulver als reiner MnZn-Ferrit vor (Abb. 5.3.10d). Diese erneut gebildete Spinellphase ist gut kristallisiert und gering fehlgeordnet. Für einen gesinterten MnZn-Ferrit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,233}\text{Mn}_{0,686}\text{Fe}_{2,081}\text{O}_4$ aus MZF Oxa 04 wurde eine Gitterkonstante von $a_0 = 8,4973 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ bestimmt.

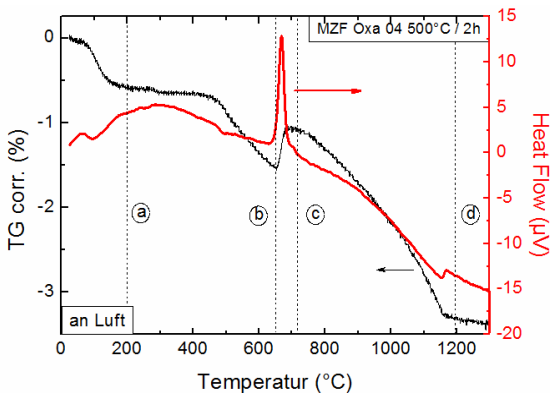
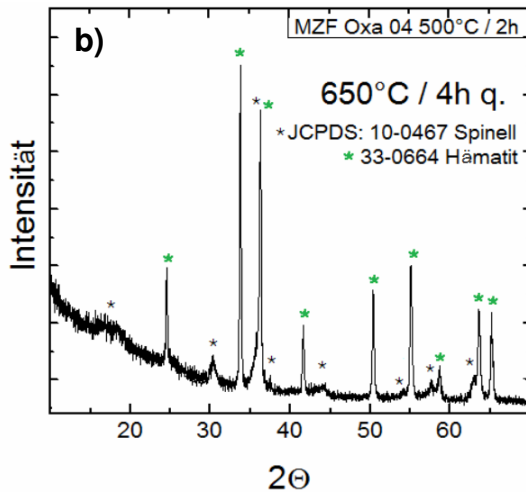
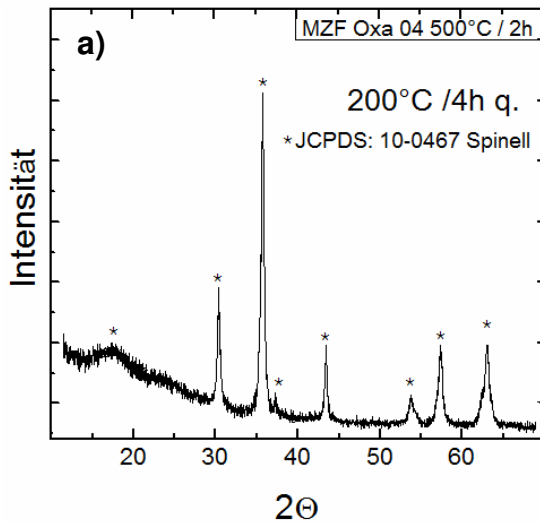


Abb. 5.3.9: DTA/TG-Kurve der thermischen Zersetzung der Probe MZF Oxa 04 500 °C / 2h an Luft



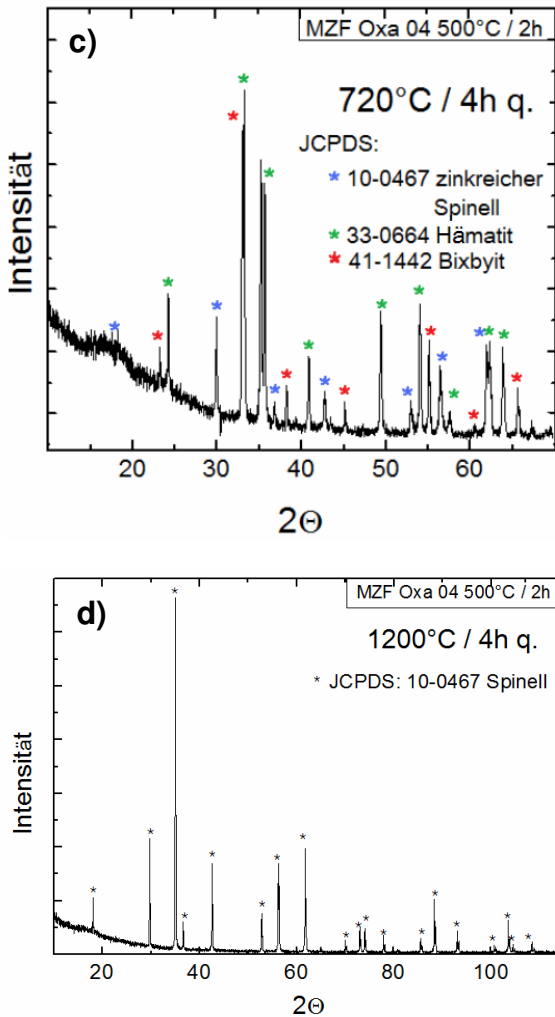


Abb. 5.3.10: Röntgendiffraktogramme der getemperten und abgeschreckten Pulverprobe

Weiterführend wurde das thermische Zersetzungsverhalten in Stickstoff (N₂)

untersucht. In Abb. 5.3.11 zeigt sich ein unveränderter Verlauf der thermogravimetrischen Kurve. Eine konstante Masse während des gesamten Aufheizprozess belegt, dass der Prozess des Phasenzерfalls unterdrückt wird. Die Spinellstruktur bleibt über den gesamten Temperaturbereich stabil.

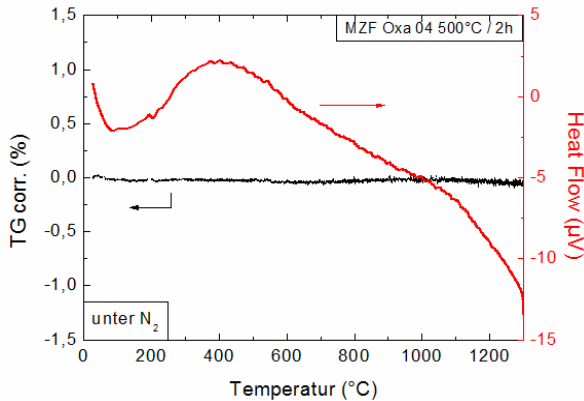


Abb. 5.3.11: DTA/TG-Kurve der thermischen Zersetzung der Probe MZF Oxa 04 500°C / 2h unter einer Stickstoffatmosphäre

Dieses Phänomen vereinfacht die Interpretation der Sinterprozessführung beim Aufheizen. Darüber hinaus verursacht der Phasenzерfall inhomogenes Kornwachstum [Nauber 1988]. Zum Unterdrücken des Phasenzерfalls ist ein inert geführter Aufheizprozess unter Stickstoff notwendig, was bei allen Sinterungen berücksichtigt wurde (siehe Abb. 4.13). Somit kann der Einflussparameter des Phasenzерfalls beim Aufheizen auf die keramischen Endigenschaften vernachlässigt werden.

5.4 Aufbereitung und Kompaktierung

5.4.1 Desagglomeration

Um dem starken Agglomerationsverhalten der Nanopartikel (siehe Abb. 5.1.4b) entgegenzuwirken, wurden Desagglomerationsversuche durchgeführt. Durch einen moderaten Energieeintrag sollten Agglomerate zerstört werden, ohne dass eine Mahlung und Zerteilung der Primärpartikel stattfindet. Dazu wurde das bei 500°C zersetzte MnZnFe-Oxalatpulver der Charge MZF Oxa 04 in eine PET-Flasche gefüllt und mit destilliertem Wasser und Stahlkugeln ($\varnothing_{\text{Stahlkugel}} = 3 \text{ mm}$) versetzt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen, mit einem Dispergator (Natriumpyrophosphat) versetzt und die Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugung analysiert.

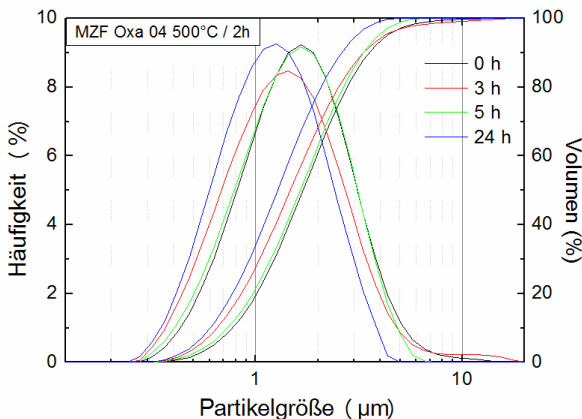


Abb. 5.4.1: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Desagglomerationsdauer

Wie die Partikelgrößenverteilung (Abb. 5.4.1) zeigt, wird durch die 24-stündige Behandlung tatsächlich eine Verringerung der Agglomeratgröße erzielt. Im Fall von MZF Oxa 04 500°C / 2h sinkt der d_{50} -Wert von 1,7 μm auf 1,3 μm .

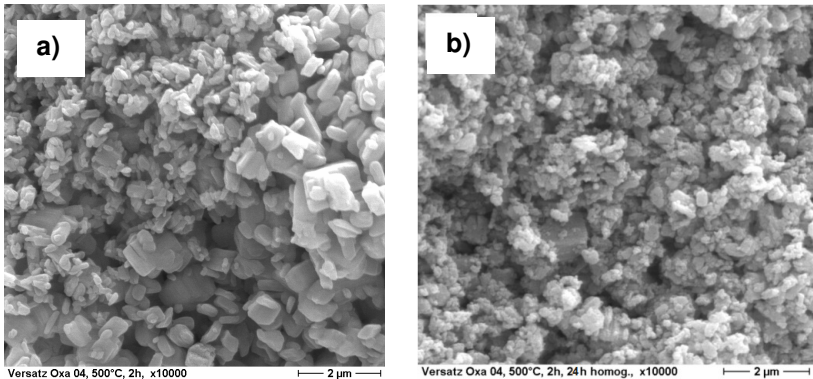


Abb. 5.4.2: *Vergleich der REM-Aufnahmen des MnZn-Ferritpulvers a) im Ausgangszustand und b) nach 24-stündiger Desagglomerationsdauer*

Mit dem Vergleich der REM-Aufnahmen (Abb. 5.4.2) kann eine effektive Zerstörung großer Aggregate und Agglomerate nachgewiesen werden, ohne Beeinflussung der Primärpartikelgröße und des Phasenbestandes (siehe Abb. 5.4.3 und Tab 5.4.1).

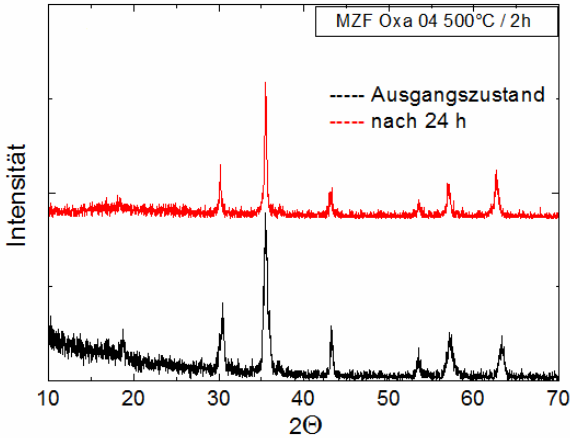


Abb. 5.4.3: Röntgendiffraktogramme des unbehandelten und 24h desagglomerierten Pulvers

Tab. 5.4.1: Vergleich der ermittelten Partikelgrößen

MZF Oxa 04 500 °C / 2h	d_{BET} (nm)	d_{50} (nm)
Ausgangszustand	50	1700
nach 24 h	49	1300

Dieser Versuchsabschnitt war insofern von Bedeutung, da die Herstellungstechnologie von MnZn-Ferriten einen Mischprozess erfordert, in dem Dotierungen und Sinterhilfsmittel eingebracht und homogen verteilt werden können. Als hinreichende Zeitdauer zur Desagglomeration und homogenen Einbringung aller Additive wurde zwei Stunden festgelegt, alle weiteren Versuche wurden mit diesen Prozessbedingungen durchgeführt.

5.4.2 Trockenpressen

Die Granulierung und Kompaktierung des bei 500°C zersetzten, mischgefällten Pulvers erfolgte ausschließlich im Handmörser. Dabei wurden Handgranulate unterschiedlicher PVA-Gehalte hergestellt. Auf ein konventionelles Vorpressen und Klassieren (Siebvorgang) kann bei diesen Pulvern verzichtet werden, da bereits eine gute Pressfähigkeit besteht. Die folgenden Ergebnisse sind an Ringkerngrünkörpern gemessen worden. In Abb. 5.4.4 ist die Abhängigkeit der Gründichte vom Pressdruck und vom PVA-Gehalt dargestellt.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurden dichte und rissfreie Grünkörper hergestellt. Mit dem Zusatz von 20% einer 10%igen PVA-Lösung konnten die höchsten Gründichten erzielt werden.

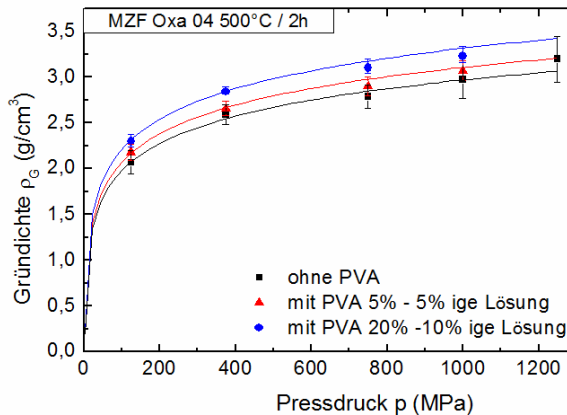


Abb. 5.4.4: Abhängigkeit der Gründichte vom angelegten Pressdruck und PVA-Gehalt

Das Bindemittel muss während des Aufheizprozesses rückstandsfrei ausgebrannt werden [Zenger 1994]. Unter Anwendung von Pressdrücken von 400 MPa und 1000 MPa werden für Ringkernproben aus nanoskaligen Ferritpulvern hohe Gründichten von $2,5 \text{ g/cm}^3$ bis $3,0 \text{ g/cm}^3$ erreicht.

Der Einsatz weiterer Bindersorten (Polyethylenglycol PEG, Polyacrylamid PAM) ist denkbar [Pigram 1995]. Darauf wurde jedoch verzichtet, da PVA seit vielen Jahren bei kommerziellen Ferritherstellern (z.B. TRIDELTA) verwendet wird.

5.5 Sinterung undotierter MnZn-Ferritkerne

Die nanodisperse Teilchenstruktur der hergestellten Ferritpulver soll durch Sinterung in ein homogenes, dichtes und feinkörniges Keramikgefüge überführt werden, welches geringe Verlustleistungen bei Frequenzen > 500 kHz aufweisen soll. Dafür wurden Sintertemperaturen von $T_s \leq 1200^\circ\text{C}$ vorgeschlagen [Rozman 1998, Lebourgeois 1997].

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Sinterverhalten ohne Zugabe von Dotierungen untersucht. Die Versuche wurden mit dem Ferritpulver Oxa 04 $500^\circ\text{C} / 2\text{h}$ durchgeführt. Zunächst wurden Proben bei Temperaturen von 1050°C bis 1200°C gesintert.

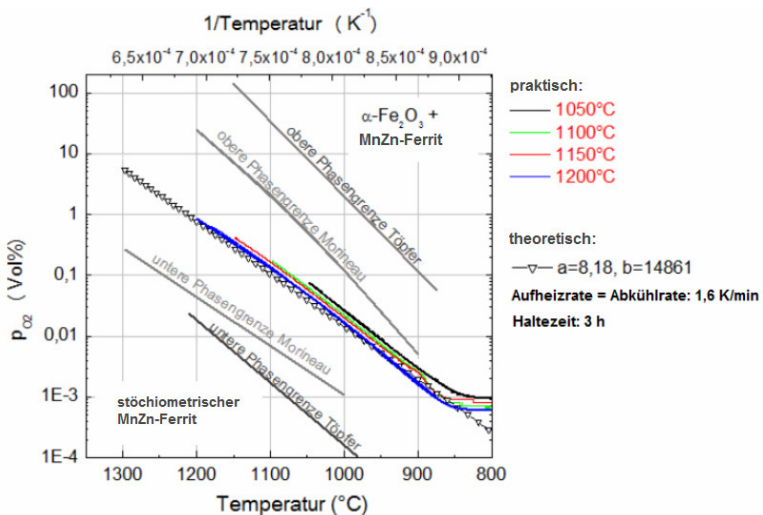


Abb. 5.5.1: Verlauf der gemessenen Abkühlkurven bei unterschiedlichen Sintertemperaturen im p_{O_2} -T-Diagramm

Der Sinterprozess für diesen Untersuchungsschwerpunkt erfolgte mit

konstanten Atmosphärenparametern $a = 8,18$ und $b = 14861$, für die infolge der eingestellten Fe^{2+} - und Leerstellenkonzentration minimale Verlustleistungen angegeben werden [Nauber 1988, Rikukava 1986]. Die experimentell aufgenommenen p_{O_2} -T-Abkühlkurven wurden in das Phasendiagramm eingetragen und sind in Abb. 5.5.1 dargestellt.

Im Vergleich zur theoretischen Abkühlkurve konnte eine sehr gute Übereinstimmung in der kontrollierten Sauerstoffpartialdruckführung festgestellt werden.

Zur Kontrolle der Phasenstabilität wurden Röntgendiffraktogramme der Proben angefertigt (Abb. 5.5.2). Für die Sintertemperatur von 1050°C wurde die Anwesenheit von Hämatit nachgewiesen. Es zeigt sich, dass der anliegende Sauerstoffpartialdruck den Ferritzerfall nicht unterdrücken kann. Die Diffraktogramme der bei $T_s = 1000^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ gesinterten Proben belegen das Vorliegen einer einheitlichen Spinellphase.

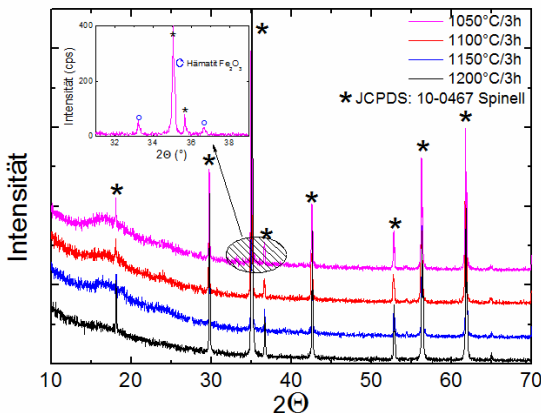


Abb. 5.5.2: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Ferritproben bei variabler Sintertemperatur T_s

Erwartungsgemäß konnten mit steigender Sintertemperatur T_S hohe Sinterdichten von $5,1 \text{ g/cm}^3$ nachgewiesen werden (Abb. 5.5.4). Die Korngröße steigt ebenfalls mit Erhöhung der Sintertemperatur T_S an. Jedoch tritt bei Sintertemperaturen $T_S > 1100^\circ\text{C}$ ein unkontrolliertes Riesenkornwachstum auf (Abb. 5.5.4). Als mögliche Ursache für das Auftreten von inhomogenem Kornwachstum wird die unkontrollierte Verteilung von Kationenvakanzen diskutiert [Yan 1978]. Lichtmikroskopische Untersuchungen lieferten eine moderate Korngröße von $5,7 \mu\text{m}$ bei 1100°C . Bei Temperaturen von $T_S \geq 1150^\circ\text{C}$ trat Riesenkornwachstum mit mittleren Korngrößen von ca. $200 \mu\text{m}$ (Abb. 5.5.3a, b) auf.

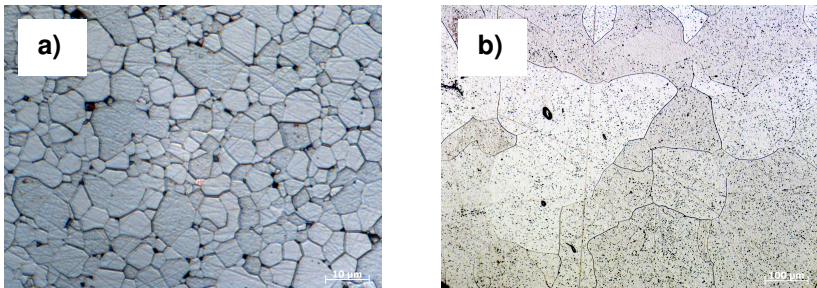


Abb. 5.5.3: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von undotierten MnZn-Ferriten gesintert bei a) 1100°C und b) 1150°C

Die Messung der Gesamtverluste bei unterschiedlichen Aussteuerungen erbrachte sehr hohe Verlustleistungswerte (Abb. 5.5.5). Eine starke Erhöhung der Verlustleistung ist für Sintertemperaturen von $T_S > 1100^\circ\text{C}$ zu verzeichnen. Dies kann auf das Fehlen von hochohmigen Korngrenzenbereichen zurückgeführt werden. Ohne Dotierungen können die intrinsischen Eigenschaften nicht gesteuert werden, somit existiert ein

geringer Widerstand über das gesamte Gefüge. Weiterhin kommt es zu einem kornüberlappenden Effekt, bei dem der Elektronentransport ungehindert und schnell ablaufen kann [Yan 1978], damit steigt der Verlustbeitrag der Wirbelströme enorm an. Darüber hinaus resultieren aus einer steigenden Korngröße zunehmende Hystereseverluste [Stanciulea 1992]. Diese Verlustbeiträge dominieren vorrangig im Frequenzbereich bis 500 kHz. Folglich sind höhere P_{V500} -Werte gemessen worden. Die Restverluste, die erst ab 1000 kHz zum Tragen kommen, sind von diesen Vorgängen / Effekten nicht betroffen. Dies führte zu vergleichsweise niedrigen P_{V1000} -Werten, die aber ähnliche Abhängigkeiten vom eingestellten Gefüge zeigen. Letztendlich führt der vorhandene Hämatitanteil bei 1050°C ebenfalls zu Erhöhung der Gesamtverlustleistung.

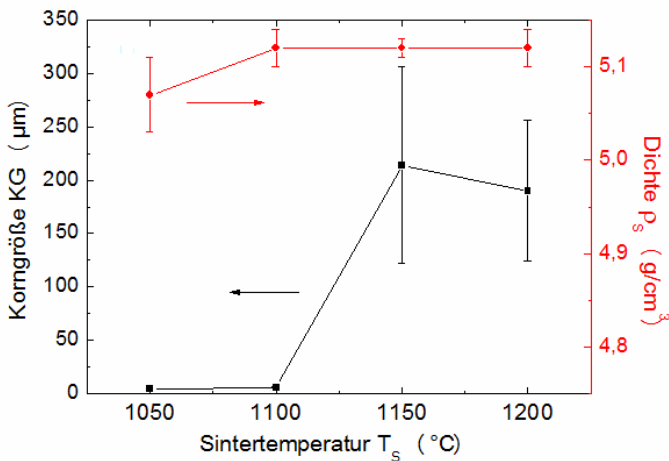


Abb. 5.5.4: *Korngröße und Sinterdichte als Funktion der Sintertemperatur an undotierten MnZn-Ferriten*

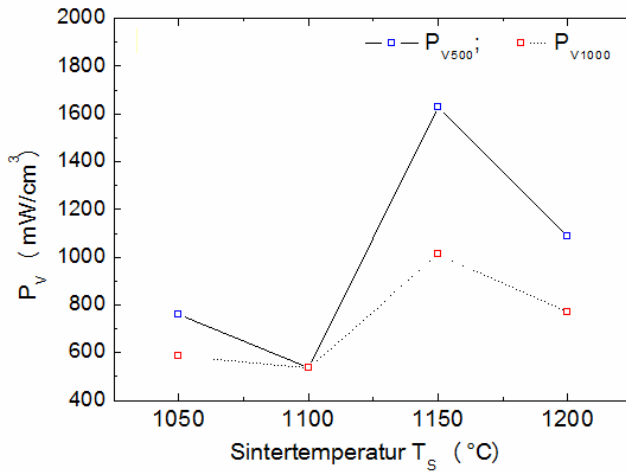


Abb. 5.5.5: Gesamtverlustleistung bei 500 und 1000 kHz als Funktion der Sintertemperatur an undotierten MnZn-Ferriten

Wie diese Ergebnisse zeigen, führen undotierte Proben zu hohen Verlustleistungen. Daher ist die Verwendung von oxidischen Additiven zur effektiven Senkung der Verlustleistung für MnZn-Ferrite eine Notwendigkeit. Die Wirkung der einzelnen Dotanten im Ferritgefüge wurde bereits im Kapitel 3.2.4 ansatzweise vorgestellt.

5.6 Zusatz von Basisdotierungen CaO und SiO₂

5.6.1 Variation der Konzentration der Basisdotierungen

Wie in der Literatur vielfach gezeigt wurde, führt die Zugabe von CaO und SiO₂ in geeigneten Konzentrationsbereichen zu einer Minimierung der Verlustleistungen. In simultaner Zugabe konnten geringe Verlustleistungsbeiträge erzielt werden [Akashi 1961], die in einem Optimum der Dotierungsmenge liegen [Lebourgeois 1997].

Untersuchungen zur Festsetzung einer optimalen Konzentration an Basisdotierungen CaO und SiO₂ sind in einem Wertebereich von 0,01 Ma.% < CaO < 0,1 Ma.% und 0,01 Ma.% < SiO₂ < 0,05 Ma.% durchgeführt worden. Als Sintertemperatur wurde $T_s = 1100^\circ\text{C}$ ausgewählt und der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} mit den Atmosphärenparametern $a = 8,18$ und $b = 14861$ bei der Abkühlung kontrolliert (siehe Abb. 5.5.1). Tab. 5.6.1 zeigt die ermittelten Ergebnisse aus diesem Versuchsprogramm.

Tab. 5.6.1: *Auswahl einiger Kennwerte von MnZn-Ferritkeramiken in Abhängigkeit des Gehaltes an Basisdotierungen*

Dotierungen		Gründichte	Sinterdichte	Korngröße	Permeabilität	Verlustleistung	
CaO	SiO ₂	ρ_G	ρ_S	KG	μ_i	P_{V500}	P_{V1000}
(Ma.%)	(Ma.%)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(μm)		(mW/cm ³)	(mW/cm ³)
0	0	2,7	5,12	$5,7 \pm 0,8$	1062	537	535
0,01	0	2,6	5,07	$3,4 \pm 0,2$	688	714	453
0,01	0,005	2,7	5,06	$3,4 \pm 0,2$	641	638	449
0,01	0,01	2,6	5,06	$3,3 \pm 0,1$	639	460	404
0,01	0,05	2,7	4,89	$3,2 \pm 0,1$	584	566	249
0,05	0	2,7	4,91	$3,9 \pm 0,1$	1398	381	245

0,05	0,005	2,7	5,01	$3,5 \pm 0,3$	1302	342	239
0,05	0,01	2,6	5,05	$3,1 \pm 0,2$	1281	275	146
0,05	0,05	2,6	5,02	$2,7 \pm 0,2$	935	385	184
0,1	0	2,7	4,89	$3,2 \pm 0,4$	816	381	211
0,1	0,005	2,6	4,87	$2,9 \pm 0,2$	753	378	203
0,1	0,01	2,7	4,85	$2,7 \pm 0,2$	675	377	196
0,1	0,05	2,6	4,81	$2,6 \pm 0,1$	582	340	154

In Abhängigkeit von den Basisdotierungsgehalten konnten hohe Sinterdichten bis $5,07 \text{ g/cm}^3$ erreicht werden. Die Zugabe von CaO und SiO₂ führte zu einer Absenkung der Korngröße KG ausgehend von $5,7 \mu\text{m}$ (ohne Dotierungen) bis auf $2,6 \mu\text{m}$ (höchster Dotierungsgehalt). Bei einem konstanten CaO-Gehalt nimmt die Korngröße mit steigendem SiO₂-Gehalt kontinuierlich ab.

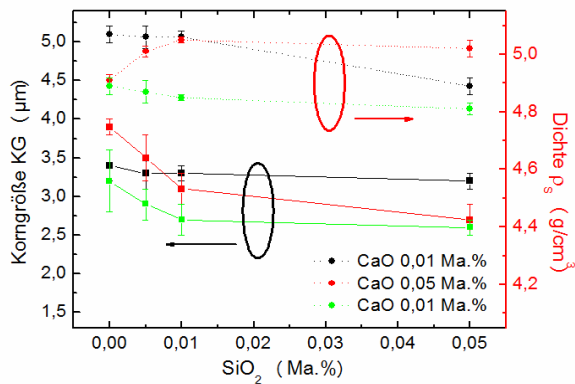


Abb. 5.6.1: Korngröße und Sinterdichte als Funktion des SiO₂- und CaO-Gehaltes

Die Anfangspermeabilität sinkt bei übermäßiger Zugabe von Basisdotierungen auf ein Minimum ab [Akashi 1961]. Bei Zugabe von 1000

ppm CaO und 500 ppm SiO₂ war nur ein Wert von $\mu_i = 582$ zu messen. Hingegen konnte bei den Proben mit 500 ppm CaO eine Steigerung von μ_i erreicht werden.

Abb. 5.6.2 zeigt die gemessene Gesamtverlustleistung als Funktion der Dotierungsmenge. Hier ist ein Minimum bei 500 ppm CaO und 100 ppm SiO₂ zu erkennen. Im Vergleich zum undotierten Pulver konnten die Werte P_{V500} um ca. 50 % und P_{V1000} um 75 % gesenkt werden.

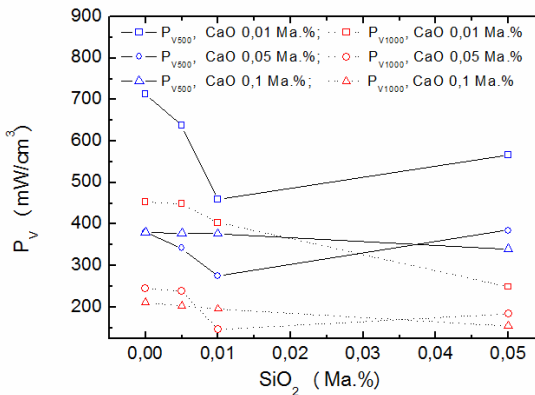


Abb. 5.6.2: Gesamtverlustleistung bei 500 und 1000 kHz als Funktion des SiO₂- und CaO-Gehaltes

Mit CaO und SiO₂ werden isolierende Korngrenzen mit hochohmigen Eigenschaften gebildet. Durch die Bildung von glasartigen Phasen an der Korngrenze wird effektiv der Verlustbeitrag der Wirbelströme gesenkt. Die Zugabe von SiO₂ führt zu verringerten Kornwachstum, dadurch wird eine geringere Verlustleistung erklärt [Nakata 1985]. Darüber hinaus können begrenzt Si⁴⁺-Ionen in das Ferritspinellgitter eindringen und auf die

Spinrotation und Blochwandverschiebung zu Gunsten niedriger Verlustbeiträge wirken [Groenou 1969]. Auf Versuche mit höheren Siliziumgehalten [Shokrollahi 2007] wird auf Grund des zu erwartenden Riesenkornwachstums verzichtet.

Im Allgemeinen konnte ein Verlustleistungsminimum bei einer quantitativen Dotierungsmenge von 500 ppm CaO und 100 ppm SiO₂ erzielt werden. Dieser Gehalt an Additiven bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen und Bestrebungen die Gesamtverlustleistung zu senken.

5.6.2 Optimierung der Sinterung basisdotierter MnZn-Ferritkerne

Das Festlegen eines optimierten Basisdotierungsgehaltes eröffnete ein neues Versuchsfeld, in dem der Einfluss verschiedener Parameter (Pressdruck, Sintertemperatur, Atmosphärenparameter, Haltezeit) auf die Gesamtverlustleistung untersucht wurde.

5.6.2.1 Einfluss der Gründichte

Zur Charakterisierung des Einflusses der Gründichte auf die Verlusteigenschaften wurden Grünkörper mit unterschiedlichen Pressdrücken (Trockenpressen) hergestellt. In *Abb. 5.6.3* zeigt sich, dass mit steigendem Pressdruck Ringkerngrünkörper mit Gründichten bis zu 3,0 g/cm³ hergestellt werden konnten (vgl. Kapitel 5.4.2). Diese wurden einem kontrollierten Sinterregime unterzogen. Anschließende Analysen belegen, dass eine steigende Gründichte eine Zunahme der Sinterdichte verursacht. Die gleiche Abhängigkeit konnte auch bei der Korngröße nachgewiesen werden.

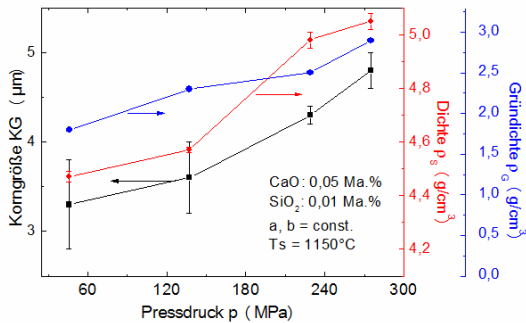


Abb. 5.6.3: Korngröße, Gründichte und Sinterdichte als Funktion des Pressdruckes an basisdotierten MnZn-Ferriten

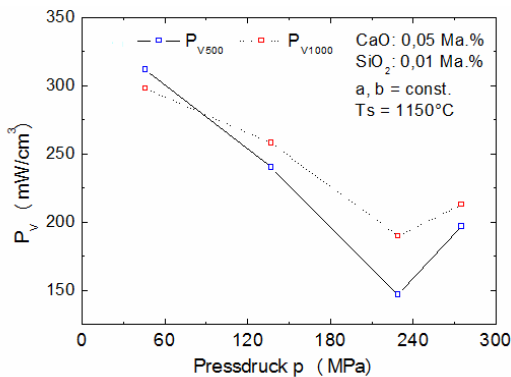


Abb. 5.6.4: Gesamtverlustleistung bei 500 kHz und 1000 kHz als Funktion des Pressdruckes an basisdotierten MnZn-Ferriten

Gefügeaufnahmen in (Abb. 5.6.5) demonstrieren, dass mit steigendem Pressdruck die Porosität im Keramikgefüge abnimmt. Mit steigendem Druck werden die Granulate beim Trockenpressen zusammengedrückt. Damit vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen den Granulaten, was erhöhte Diffusionsraten möglich macht.

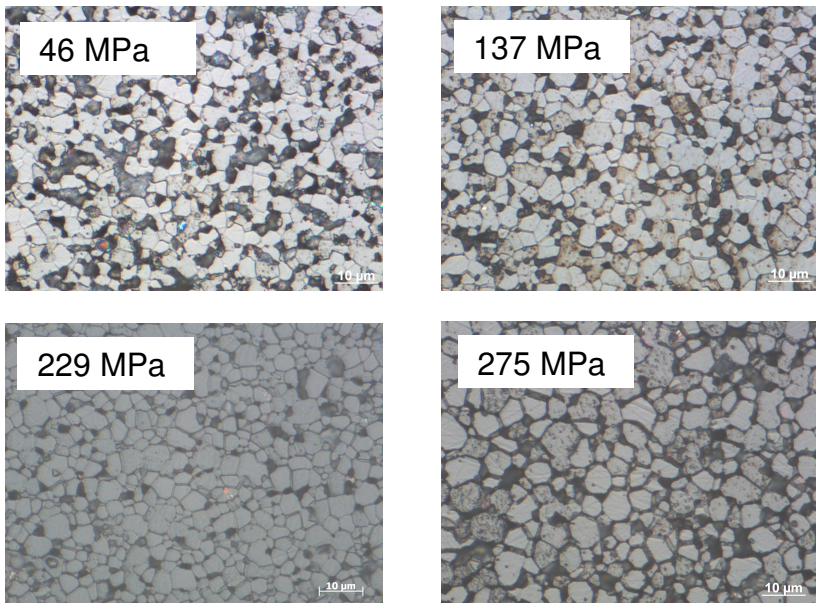


Abb. 5.6.5: *Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen gesinterter MnZn-Ferrite bei variablem Pressdruck*

Die Grundichte und damit der Pressdruck hat einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtverlustleistung. Es wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Grundichte einen geringeren Porositätsanteil und hohe Sinterdichten verursacht. Die Dotierungsverteilung in der Korngrenze und die Ausbildung einer hochhohmigen Korngrenze werden durch hohe Grundichten gefördert. Dies ist ein wesentlicher Vorteil zur Minimierung der einzelnen Verlustbeiträge (Hystereseverluste, Wirbelstromverluste) mit steigendem Pressdruck. Wie Abb. 5.6.4 zeigt, kann diese Argumentation nur bis zu einem angewandten Pressdruck von 229 MPa geführt werden. Dort nimmt die Gesamtverlustleistung in allen Frequenzbereichen eine Minimumlage

ein. Danach steigt die Verlustleistung wieder an, was auf die Erhöhung der Wirbelstromverluste infolge des erhöhten Kornwachstums hinweist [Zaspalis 2004].

5.6.2.2 Einfluss der Sintertemperatur

Der Einfluss der Sintertemperatur wurde bereits am Beispiel undotierter MnZn-Ferrite demonstriert (vgl. Kapitel 5.5). Unter Einsatz der optimierten Konzentration von CaO und SiO₂ ergeben sich für die Korngröße und Sinterdichte, die in *Abb. 5.6.6* dargestellten Zusammenhänge. Erwartungsgemäß steigt die Korngröße mit zunehmender Sintertemperatur von 2,3 µm auf 6,3 µm an. Der Verlauf der Sinterdichte zeigt einen Maximalwert von 5,05 g/cm³ bei 1110°C.

Der nachgewiesene Phasenerfall bei 1050°C an undotierten Proben wird unter Verwendung von CaO und SiO₂ zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dies spricht für die oxidationshemmenden Eigenschaften der Basisdotierungen [Boy 1994].

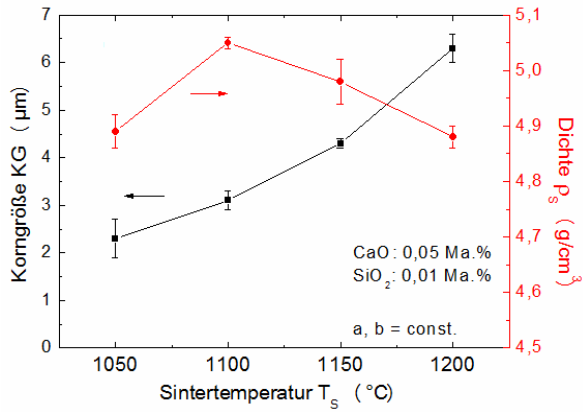


Abb. 5.6.6: Korngröße und Sinterdichte als Funktion der Sinter Temperatur an basisdotierten MnZn-Ferriten

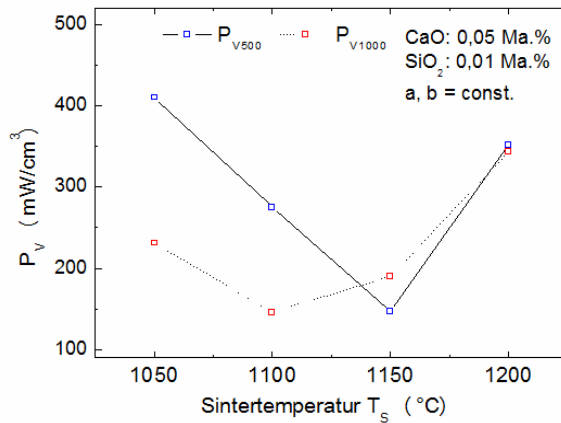


Abb. 5.6.7: Gesamtverlustleistung bei 500 kHz und 1000 kHz als Funktion der Sinter Temperatur an basisdotierten MnZn-Ferriten

Wie *Abb. 5.6.7* belegt, sind im Bereich von Sintertemperaturen $T_S < 1150^\circ\text{C}$ die Gesamtverluste von P_{V1000} deutlich geringer als die P_{V500} -Werte. Bei höheren Frequenzen gewinnen dielektrische Verlustbeiträge, die durch sehr kleine Korngrößen minimiert werden, stärker an Bedeutung. Somit hat der Restverlustbeitrag bei den 1000 kHz-Messungen einen größeren Einfluss [Lebourgeois 1997]. Im Zuge der höheren Sintertemperatur und steigenden Korngröße erfahren die P_{V500} -Werte bei ca. 1150°C eine Minimumlage. Ab 1150°C steigt die KG und damit nehmen die Wirbelstromverluste zu, so dass eine höhere Gesamtverlustleistung bei allen Aussteuerungen gemessen wurde. Der Verlauf der Verlustleistung P_{V500} zeigt bei $T_S = 1150^\circ\text{C}$ ein Minimum. Hingegen nimmt die Verlustleistung P_{V1000} bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ einen Minimalwert an. Dies zeigt, dass für jeden Frequenzbereich ein optimales Sinterregime abzuleiten ist. Da bei $T_S = 1150^\circ\text{C}$ P_{V500} minimal und P_{V1000} klein ist, wurde für die weiteren Versuche die Sintertemperatur auf $T_S = 1150^\circ\text{C}$ festgelegt. Somit konnte ein guter Kompromiss zu Gunsten der Gesamtverluste bei 500 kHz und 1000 kHz getroffen werden.

5.6.2.3 Einfluss der Atmosphärenparameter

Aus der BLANKschen Gleichung (Gl. 3.1) ergeben sich zwei Parameter, a und b , zur Steuerung der Abkühlkurve und damit zur kontrollierten Führung des Sauerstoffpartialdrucks. Atmosphärenparameter a ist nach Blank der Schnittpunkt mit der p_{O_2} -Ordinate. In den durchgeführten Versuchen wurde der Parameter a von 7,5 bis 8,5 variiert. Ein hoher a -Parameter bedeutet einen hohen Sauerstoffpartialdruck beim Abkühlen, damit wird die Ferritzusammensetzung in Richtung der oberen Phasengrenz-zusammensetzung, das heißt Kationendefekt reicher Spinell mit geringem Fe^{2+} -Gehalt (vgl. Kapitel 3.5), verschoben. Eine Veränderung von b würde einen größeren Interpretationsaufwand nach sich ziehen, da der b -Wert eine Partialdruckführung quer durch das MnZn-Ferrit Phasengebiet bedeutet. Daher wurde von einer Veränderung des b -Parameters abgesehen.

Die Sintertemperatur war bei allen Sinterprofilen dieser Versuchsreihe konstant $T_s = 1150^\circ C$.

Abb. 5.6.8a zeigt, wie sich die verschiedenen gemessenen p_{O_2} -T-Kurven in das MnZn-Ferritphasendiagramm eingliedern. Es wird deutlich, dass mit der Erhöhung des Atmosphärenparameters a folglich mehr Sauerstoff beim Abkühlen angeboten wird.

Röntgenographische Untersuchungen in Abb. 5.6.8b lieferten den Beweis, dass über den gesamten Variationsbereich des Atmosphärenparameters a die Phasenstabilität der Spinellstruktur gegeben ist.

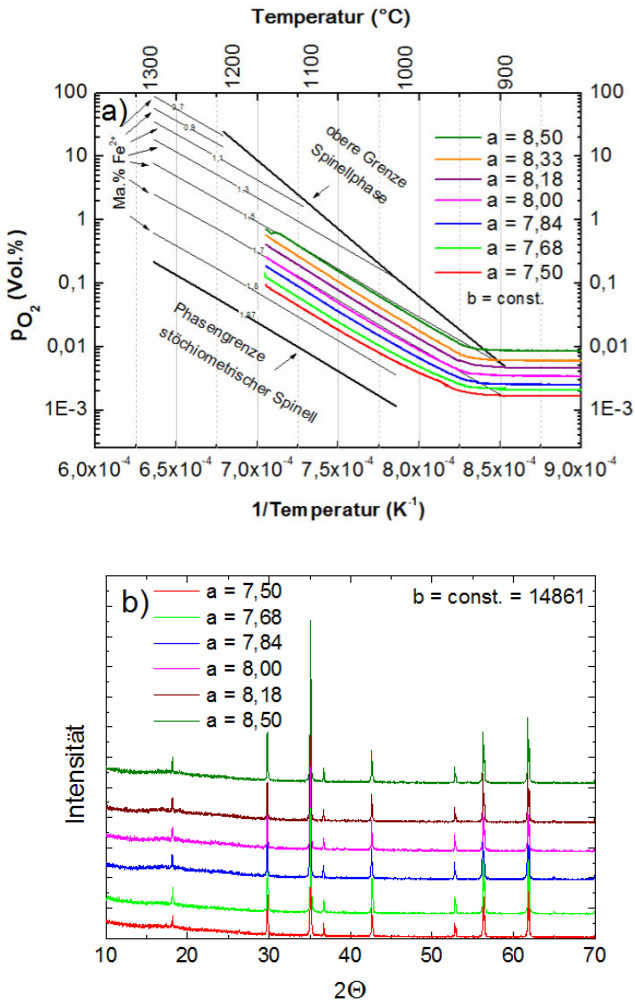
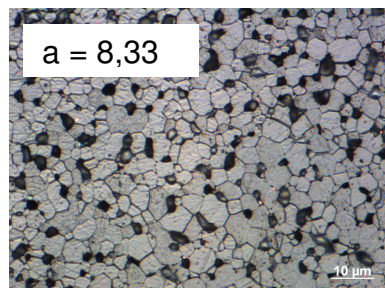
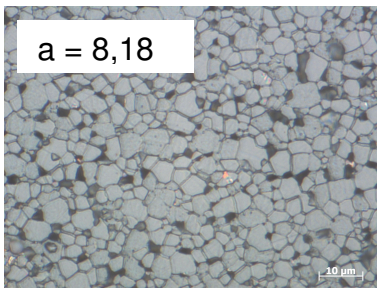
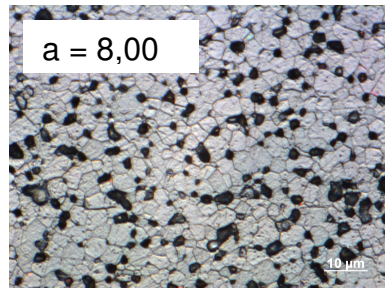
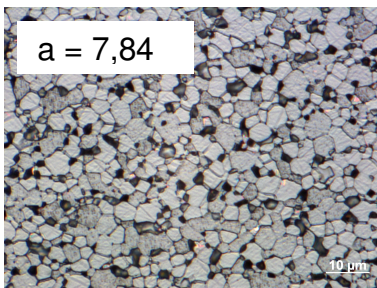
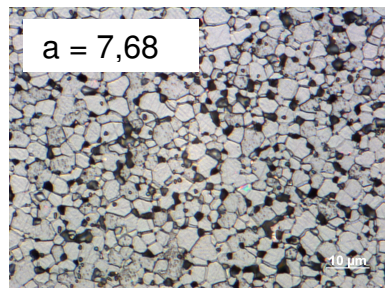
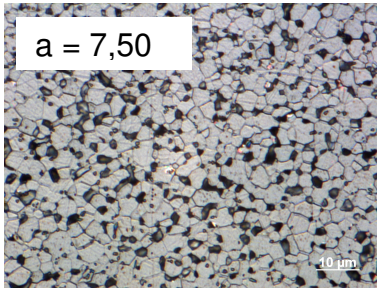


Abb. 5.6.8

a) Verlauf der gemessenen Abkühlkurven mit unterschiedlichem Atmosphärenparameter a im p_{O_2} - T -Diagramm;
 b) Röntgendiffraktogramme der gesinterten Ferritproben mit verändertem Atmosphärenparameter a

Die Analyse der Gefügeaufnahmen zeigte, dass mit steigendem Sauerstoffpartialdruck die Korngröße stetig ansteigt (siehe *Tab. 5.6.2* und *Abb. 5.6.10*). Mikrostrukturuntersuchungen mittels SEM (*Abb. 5.6.9*) zeigen ein sehr homogenes Gefüge mit kleinen Körnern.



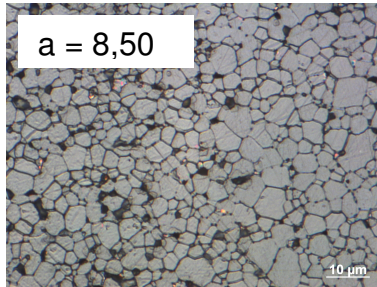


Abb. 5.6.9: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der gesinterten MnZn-Ferritproben mit variablem Atmosphärenparameter a

Die gleiche Tendenz war für die Sinterdichte bis zu einem a -Wert von 8,18 festzustellen. Im Zuge von a -Werten $\geq 8,33$ konnte eine sinkende Sinterdichte beobachtet werden (Abb. 5.6.10).

Tab. 5.6.2: Auswahl einiger Kennwerte von MnZn-Ferritkeramiken mit einem optimierten Gehalt an Basisdotierungen in Abhängigkeit vom Atmosphärenparameter a für $T_S = 1150^\circ\text{C}$

Atmosphären- parameter	Grün- dichte	Sinter- dichte	Korn- größe	Permeabilität	Verlustleistung	
a	ρ_G	ρ_S	KG	μ_i	P_{V500}	P_{V1000}
	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(μm)		(mW/cm ³)	(mW/cm ³)
7,50	2,6	4,85	$3,7 \pm 0,3$	2066	259	266
7,68	2,6	4,92	$3,8 \pm 0,2$	1813	250	253
7,84	2,6	4,92	$4,1 \pm 0,4$	1945	234	246
8,00	2,5	4,93	$4,2 \pm 0,5$	1881	223	240
8,18	2,5	4,98	$4,3 \pm 0,1$	1700	147	190
8,33	2,6	4,77	$5,2 \pm 0,4$	1689	216	225
8,50	2,5	4,74	$5,3 \pm 0,5$	1651	242	244

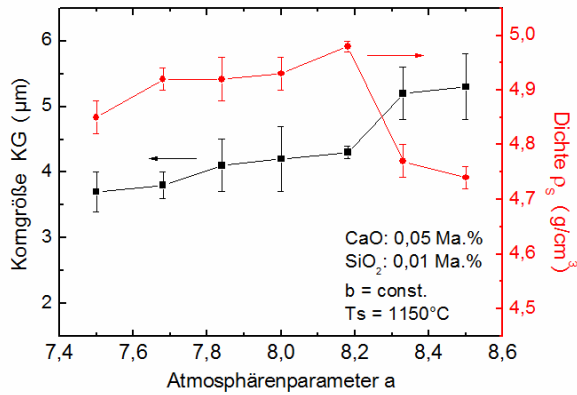


Abb. 5.6.10: Korngröße und Sinterdichte und als Funktion des Atmosphärenparameters a an basisdotierten MnZn-Ferriten

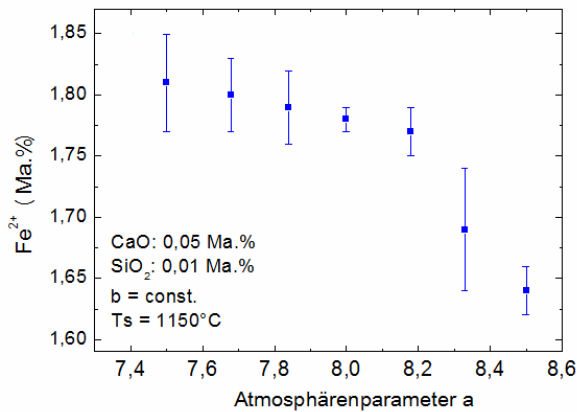


Abb. 5.6.11: Fe^{2+} -Gehalt als Funktion des Atmosphärenparameters a an basisdotierten MnZn-Ferriten

Infolge der Erhöhung des Sauerstoffangebotes mit steigendem a -Parameter wurde der Fe^{2+} -Gehalt in der Elementarzelle erniedrigt (Abb. 5.6.11). Die

oxidierende Atmosphäre während des Sinterprozesses führt zur Erhöhung der Leerstellenkonzentration an Kationen. Damit wird die Korngrenzenmobilität durch einen höheren Diffusionskoeffizient erhöht und ein stärkeres Kornwachstum tritt ein [Rikukawa 1986]. Die Abb. 5.6.12 zeigt, dass die Gitterkonstante des MnZn-Ferrits nicht vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird.

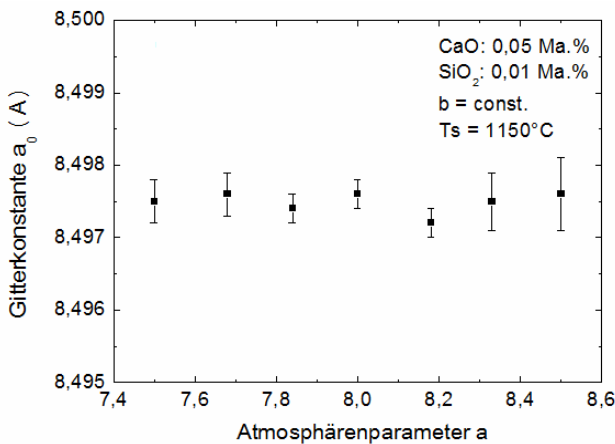


Abb. 5.6.12: *Gitterkonstante a_0 als Funktion des Atmosphärenparameters a an basisdotierten MnZn-Ferriten*

Infolge der Verringerung des Fe^{2+} -Gehaltes aufgrund des erhöhten Atmosphärenparameters a , wird die magnetokristalline Anisotropie verändert und der K_1 -Nulldurchgang zu höheren Temperaturen verschoben [Nauber 1988]. Dieses Phänomen wird durch die hier beschriebenen Versuche und die beobachteten Verschiebung des sekundären Permeabilitätsmaximums SMP bestätigt. Wie in Abb. 5.6.13 zu sehen ist, liegt das

SMP bei einem Sinterparameter von $a = 7,5$ deutlich niedriger als bei $a = 8,5$.

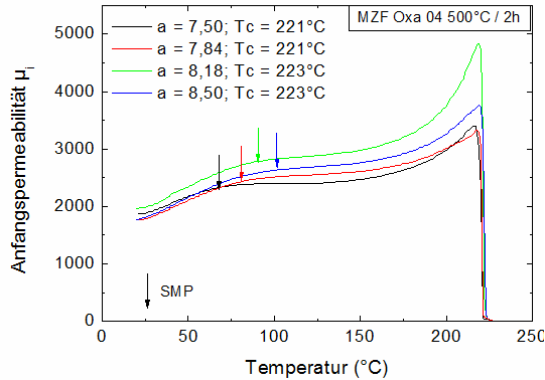


Abb. 5.6.13: Messungen der Anfangspermeabilität μ_i als Funktion der Temperatur an basisdotierten MnZn-Ferriten mit verändertem Atmosphärenparameter a

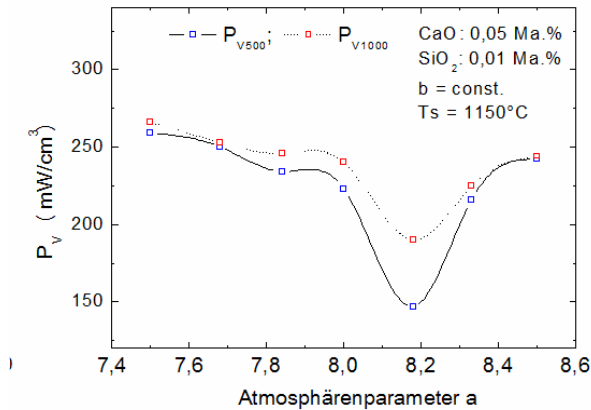


Abb. 5.6.14: Gesamtverlustleistung bei 500 kHz und 1000 kHz als Funktion des Atmosphärenparameters a an basisdotierten MnZn-Ferriten

Weiterhin hat der Fe^{2+} -Gehalt einen Einfluss auf den Elektronentransfer (Hopping-Effekt) im MnZn-Ferrit und damit auf den Widerstand im Werkstoff. Durch verminderten Fe^{2+} -Gehalt infolge einer Erhöhung des Atmosphärenparameters a kann der Widerstand im Gefüge erhöht werden. Der Elektronentransfer zwischen den Eisenionen wird verringert und damit auch die Wirbelstromverluste als wesentlicher Beitrag zu Gesamtverlustleistung. Einen verstärkenden Effekt hat der zunehmende Anteil an Kationenvakanzen, der eine Zerstreuung der leitenden Elektronen verursacht [Riukava 1986]. *Abb. 5.6.14* zeigt den Verlauf der Gesamtverlustleistung in Abhängigkeit des Parameters a . Die zuvor beschriebenen Phänomene führten im Fall dieser Versuchsreihe zum Absenken der P_{V500} - und P_{V1000} -Werte. Bei $a = 8,18$ konnten minimale Werte für die unterschiedlichen Verlustbereiche aufgenommen werden, was die Literaturangaben bestätigt [Nauber 1988]. Schließlich stieg die Gesamtverlustleistung bei den Ringkernproben mit $a > 8,18$ erneut an.

Aus dieser Versuchsreihe resultierten verlustarme MnZn-Ferritproben, die mit einem Atmosphärenparameter $a = 8,18$ gesintert wurden. Auf Grund dessen wurden die anschließenden Untersuchungen mit einer kontrollierten Abkühlung bei den Parametern $a = 8,18$ und $b = 14861$ durchgeführt.

5.6.2.4 Einfluss der isothermen Haltezeit

In dieser Versuchsreihe wurde bei der Sintertemperatur $T_s = 1150^\circ\text{C}$ und den Atmosphärenparametern $a = 8,18$ und $b = 14861$ die Haltedauer t_{iso} von 60 bis 360 min variiert. Abb. 5.6.15 zeigt, dass die Zunahme der isothermen Haltezeit bei T_s einen wesentlichen Einfluss auf die Korngröße und Sinterdichte hat. Infolge der Haltezeitsteigerung von 60 Minuten auf 360 Minuten stieg die KG von $3,5 \mu\text{m}$ auf $5,8 \mu\text{m}$, verbunden mit einer Zunahme der ρ_s von $4,8 \text{ g/cm}^3$ auf $5,0 \text{ g/cm}^3$. Mit zunehmender Haltezeit wirken Diffusionsprozesse länger. Das führt, bei einer gleichbleibenden Diffusionsgeschwindigkeit, zu Kornwachstum und Verdichtung.

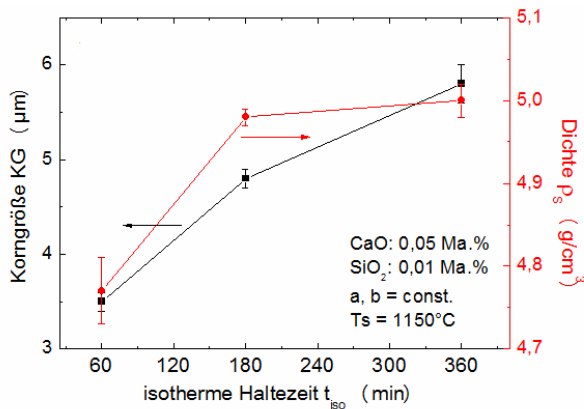


Abb. 5.6.15: Korngröße und Sinterdichte als Funktion der Haltezeit an basisdotierten MnZn-Ferriten

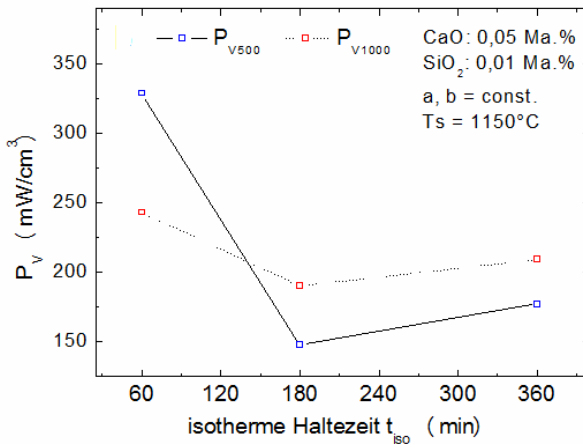


Abb. 5.6.16: Gesamtverlustleistung bei 500 kHz und 1000 kHz als Funktion der Haltezeit an basisdotierten MnZn-Ferriten

Wie der Verlauf der Gesamtverlustleistung in Abb. 5.6.16 zeigt, erfährt die MnZn-Ferritkeramik bei $t_{iso} = 180$ min minimale Werte.

Bei einer geringeren Haltezeit von $t_{iso} = 60$ min kann von einem thermodynamisch unausgeglichene Zustand innerhalb der Probe ausgegangen werden. Vermutlich sind die Ferritkörner nur teilweise von der isolierenden Korngrenze umgeben und ein geringer elektrischer Widerstand liegt vor [Zaspalis 2007]. Des Weiteren bedingt eine geringe Korngröße (KG = 3,5 μm) in dieser Kernprobe abnehmende Restverlustleistung die sich bei 1000 kHz bemerkbar macht. In diesem Fall lagen die P_{v1000} -Werte unter den P_{v500} -Werten. Bei $t_{iso} = 360$ min hingegen tritt Kornwachstum infolge länger wirkender Diffusionsprozesse auf. Insgesamt führt eine niedrige bzw. hohe Haltzeit zur Erhöhung der Wirbelstromverluste und

damit der Gesamtverlustleistung bei allen Messfrequenzen. Alle nachfolgenden Sinterungen wurden auf Grund dieser Ergebnisse mit $t_{\text{iso}} = 180$ min geführt.

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.6 tragen zum Verständnis wesentlicher Einflussparameter auf die Gefüge-/Eigenschaftsbeziehungen bei, die wiederum verlustleistungsminimierte Eigenschaften aufweisen. Diese ausführliche Parameterstudie führte zu einer gezielten Auswahl von Versuchsparametern:

Sintertemperatur:	$T_s = 1150^\circ\text{C}$
Atmosphärenparameter:	$a = 8,18; b = 14861$
Isotherme Halteszeit:	$t_{\text{iso}} = 180 \text{ min}$
Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit:	$v_{\text{heiz}}, v_{\text{abk}} = 1,6 \text{ K/min}$
Pressdruck:	$p = 229 \text{ MPa}$.

Alle nachfolgende Sinterversuche wurden mit diesen Parametern durchgeführt.

5.7 Zuatzdotierungen

5.7.1 Einzeldotierungen

Die Optimierung der Konzentration der Basisdotierungen erbrachte verlustarme MnZn-Ferritkerne bei Zusatz von 500 ppm CaO und 100 ppm SiO₂ (vgl. Abschnitt 5.6.1). Eine weitere Absenkung der Verlustleistung durch alleinige Zugabe von CaO und SiO₂ kann offensichtlich nicht erreicht werden, ist jedoch zum Erreichen der gewünschten Zielparameter (vgl. Kapitel 1) zwingend erforderlich.

Eine weitere Herabsenkung der Verlustleistung kann mit dem Einsatz weiterer Oxide erzielt werden [Shokrollahi 2007]. Diese Versuchsreihe soll zunächst die Wirkungsweise von Nb₂O₅, ZrO₂, TiO₂, SnO₂ und V₂O₅ als Einzeldotierungen aufzeigen. Die Zugabe und homogene Verteilung erfolgten in einem Homogenisierungsprozess (vgl. Kapitel 4.4.4). Die definierte Zugabe wurde vorgenommen für: Nb₂O₅ von 0,01 Ma.% bis 0,04 Ma.%; ZrO₂ von 0,01 Ma.% bis 0,04 Ma.%; TiO₂ von 0,1 Ma.% bis 0,3 Ma.%; SnO₂ von 0,1 Ma.% bis 0,4 Ma.% und V₂O₅ von 0,01 Ma.% bis 0,04 Ma.%. *Abb. 5.7.1* und *Abb. 5.7.2* stellt die Abhängigkeit der Korngröße und Sinterdichte vom zugegebenen Dotierungsgehalt dar.

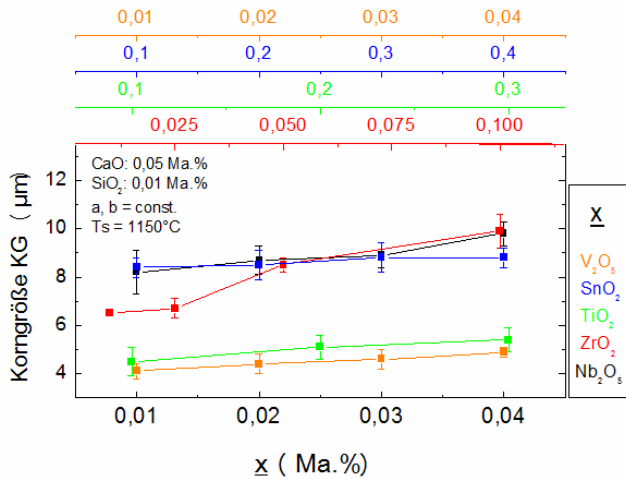


Abb. 5.7.1: Korngröße der MnZn-Ferritkeramiken unter Variation der Einzeldotierungsgehalte

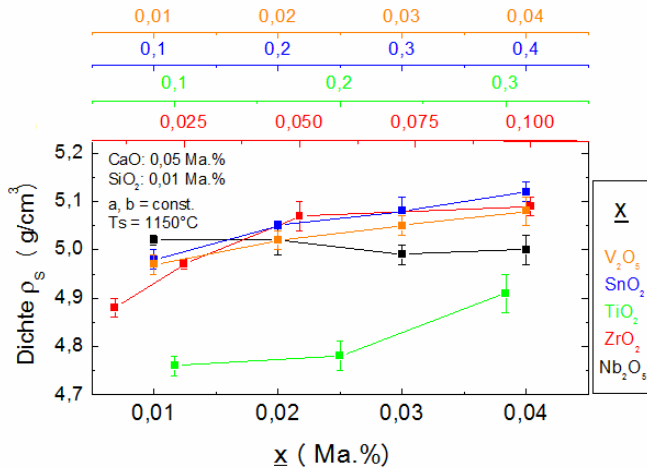


Abb. 5.7.2: Sinterdichte der MnZn-Ferritkeramiken unter Variation der Einzeldotierungsgehalte

Alle Zusätze führten grundsätzlich innerhalb der Dotierungskonzentrationen zu einem minimalen Anstieg der Korngröße (Ausgangskorngröße der basisdotierten Ferritprobe: $KG = 4,3\mu\text{m}$). Infolge des ansteigenden Anteils der Flüssigphase innerhalb der Probe beim Sintern erhöhen sich die Diffusionsraten entlang der Korngrenze. Es wird angenommen, dass mit Zugabe der Oxide in einem bestimmten Bereich niedrigschmelzende Eutektika gebildet werden und damit das Kornwachstum beschleunigt wird [Inaba 1996]. Des Weiteren konnten hohe Sinterdichten bis $5,1 \text{ g/cm}^3$ erreicht werden. Offenbar wirken bei einer vergleichsweise niedrigen Sintertemperatur Vanadium- und Titanoxid als Kornwachstumsinhibitoren [Kwon 1996].

Die Bestimmung der Gitterkonstante (*Abb. 5.7.3*) der dotierten Ferrite zeigt, dass für die Dotierungen mit Nb_2O_5 , V_2O_5 und ZrO_2 a_0 praktisch konstant bleibt. Lediglich Dotierungen mit TiO_2 und SnO_2 führt zu erhöhten Gitterkonstanten. Daraus kann geschlossen werden, dass Sn^{4+} - und Ti^{4+} -Ionen in das Spinellgitter des MnZn-Ferrits eindringen. Beide Ionenarten haben die gleichen Wirkmechanismen im Spinell. Sn^{4+} - und Ti^{4+} -Ionen konkurrieren mit dem oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ion. Beide reduzieren das dreiwertige Eisen und erhöhen somit den Gehalt an zweiwertigem Eisen im Werkstoff. Dies führt zu einer Aufweitung der Elementarzelle und spiegelt sich in der größeren Gitterkonstante wider. Alle anderen Dotierungen lagern sich bevorzugt an den Korngrenzen an und bilden dort hochohmige Korngrenzenphasen aus, ohne die Gitterkonstante und den Fe^{2+} -Gehalt zu verändern (*Abb. 5.7.4*). Ähnliche Trends wurden von Momoi et al. und Arcos et al. berichtet [Momoi 1992, Arcos 1999].

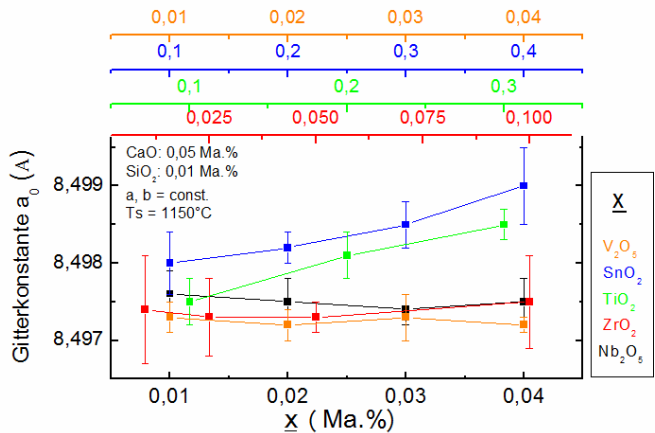


Abb. 5.7.3: Gitterkonstante a_0 als Funktion der Einzeldotierungsgehalte

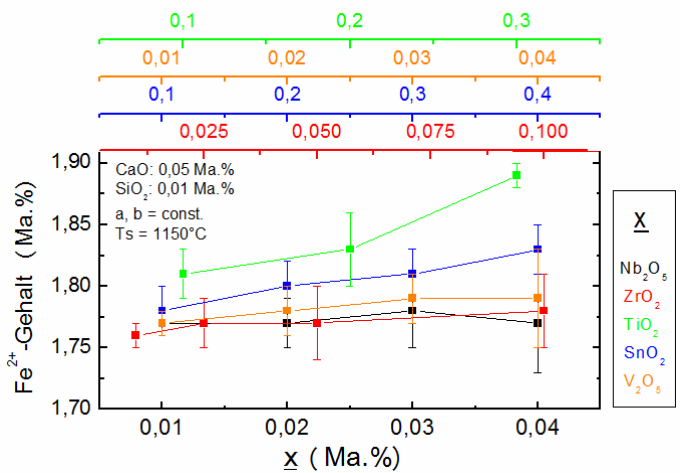


Abb. 5.7.4: Fe^{2+} -Gehalt als Funktion der Einzeldotierungsgehalte

Die Bestimmung der temperaturabhängigen Permeabilität von den niob-

und titanhaltigen Proben bestätigte den Einfluss auf den Fe^{2+} -Gehalt (Abb. 5.7.5 und Abb. 5.7.6). Im Falle von niobdotierten Proben konnte mit steigender Konzentration das Permeabilitätsverhalten verbessert werden. Das SMP ist nur sehr schwach ausgebildet. Jedoch bleibt auf Grund der unveränderten Fe^{2+} -Konzentration die Lage des SMP in allen Proben unverändert. Gegensätzlich dazu verhält sich Titanoxid. Mit dem ansteigenden Fe^{2+} -Gehalt verändert sich hier die Leerstellenkonzentration im Spinell [Johnson 1979, Neamutu 1996, Drofenik 1997]. Dies führt zur Veränderung der Anisotropiekonstante K_1 und folglich zur Verschiebung des Anisotropiedurchgangs $K_1 = 0$ zu niedrigen Temperaturen. Das mit der Anisotropie korrelierende SMP verschiebt sich erwartungsgemäß auch zu niedrigeren Temperaturwerten wie Abb. 5.7.6 zeigt.

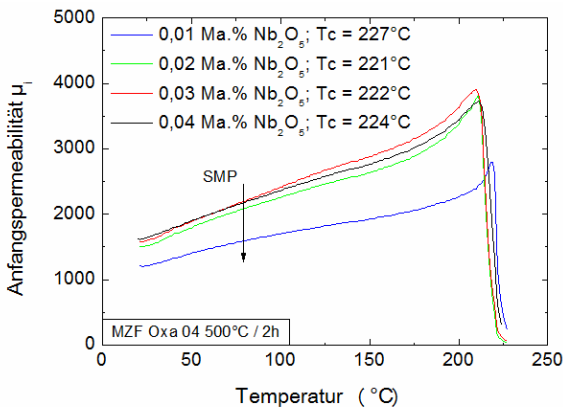


Abb. 5.7.5: Messungen der Anfangspermeabilität μ_i als Funktion der Temperatur an Ferritkernen mit unterschiedlichen Dotierungsgehalten an Nb_2O_5

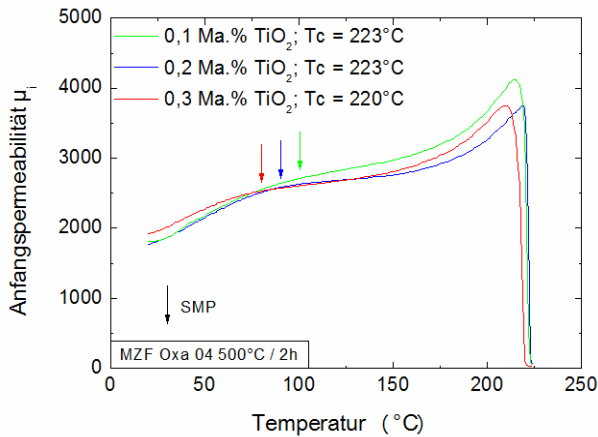


Abb. 5.7.6: Messungen der Anfangspermeabilität μ_i als Funktion der Temperatur an Ferritkernen mit unterschiedlichen Dotierungsgehalten an TiO_2

Die Darstellung der aufgenommenen Gesamtverluste in Abb. 5.7.7 und Abb. 5.7.8 zeigt eindeutig, dass sich sowohl für die P_{V500} als auch für die P_{V1000} ein ähnlicher Verlauf in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration nachweisen lässt. Vergleicht man die Verlustleistungen dieser Versätze mit jenen der nur basisdotierten Ferrite (vgl. Tab. 5.6.2), so ist festzustellen, dass die einzelne Zugabe weiterer Dotierungen zu einer Erhöhung der Verlustleistungen führt. Alle einzeldotierten Proben wiesen schlechtere Verlustleistungswerte auf. Eine Ausnahme bilden die Ferritproben mit der höchsten Dotierungskonzentration an niedrighmelzenden V_2O_5 , was auf die feine Korngröße (Abb. 5.7.1) und die damit sinkenden Verlustbeiträge zurückzuführen ist.

Die in der Literatur mehrfach beschriebene Reduzierung der Verlustleistung

durch Zusatz der eingesetzten Dotierungen kann hier nicht bestätigt werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in der Literatur größere Pulverkorngrößen und höhere Sintertemperaturen verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch nanoskalige Ferritpulver eingesetzt, die Sintertemperaturen sind im Vergleich zur konventionellen MnZn-Ferritsynthese deutlich verringert. Damit wird aufgrund verminderter Diffusionsgeschwindigkeiten die Bewegung der Dotierungen entlang der Korngrenze reduziert sein. Dies führt möglicherweise nicht zur optimalen, homogenen Verteilung der Dotierungen im Gefüge. Ausserdem ist aufgrund der geringen Teilchengröße der Volumenanteil der Korngrenzen deutlich erhöht. Die Ausbildung von homogenen dünnen und isolierenden Korngrenzenphasen durch Einzeldotierungen gelingt nicht.

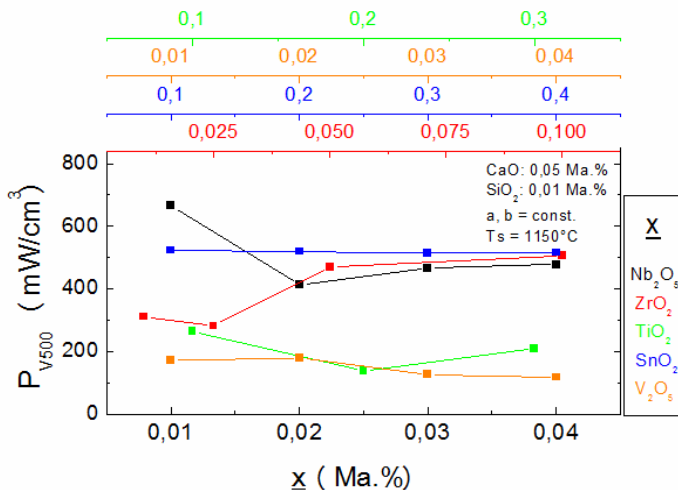


Abb. 5.7.7: Gesamtverlustleistung bei 500 kHz als Funktion der Dotierungsgehalte

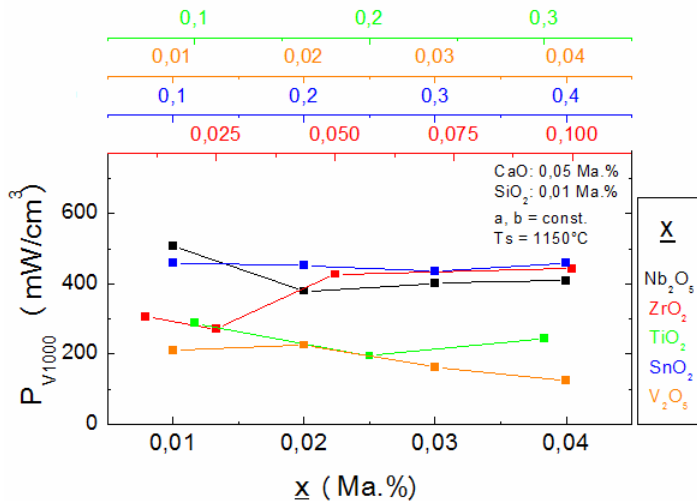


Abb. 5.7.8: Gesamtverlustleistung bei 1000 kHz als Funktion der Dotierungsgehalte

Schließlich lassen sich trotz relativ hoher Absolutwerte der Verlustleistung flache Minima für jede der zugesetzten Dotierungen feststellen. Dieses Phänomen kann damit begründet werden, dass sich bei einer erhöhten Zugabe und höheren Diffusionsgeschwindigkeiten die Dotierungen bevorzugt an den Tripelpunkten im Gefüge anlagern [Zaspalis 2002]. Hingegen führen zu geringe Konzentrationen zu keiner vollständigen Ausbildung einer homogenen Korngrenzenphase und damit zu höheren Verlustleistungswerten. Somit wurde eine Optimierung der jeweiligen Dotierungskonzentration durchgeführt. Für die untersuchten Einzeldotierungen konnten minimale Verlustleistungen für 200 ppm Nb_2O_5 , 250 ppm ZrO_2 , 2000 ppm TiO_2 , 3000 ppm SnO_2 und 400 ppm V_2O_5 ermittelt werden. Die zugehörigen Gefügebilder in Abb. 5.7.9 belegen, dass mit der

Zugabe von oxidischen Additiven homogene Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Korngrößen erzeugt wurden.

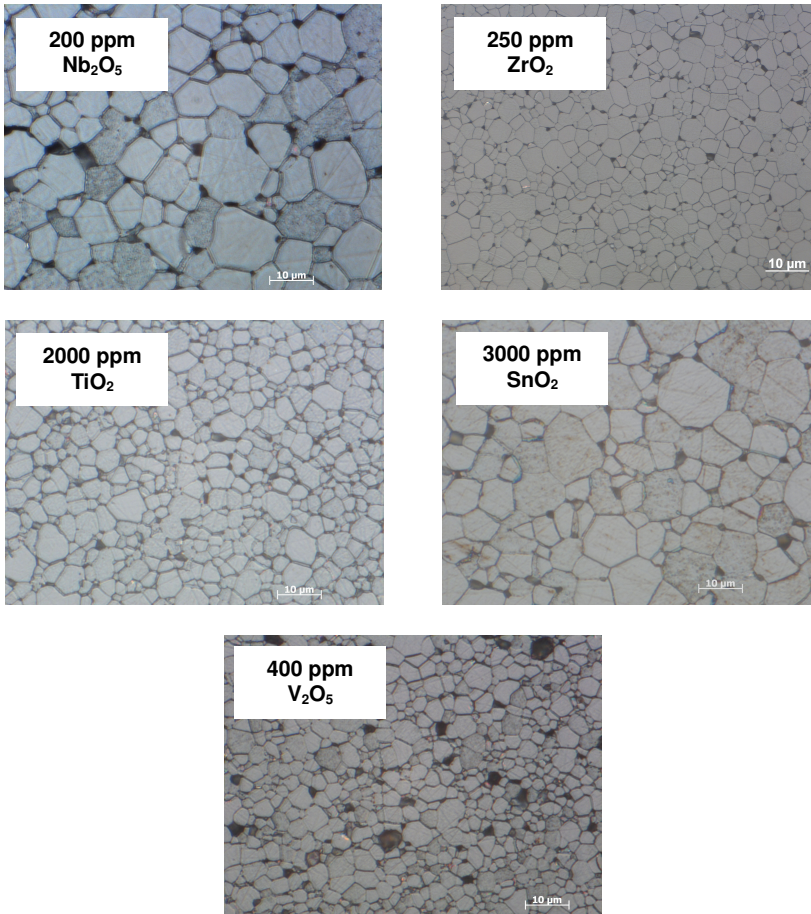


Abb. 5.7.9: *Lichtmikroskopische Gefügebildungen der gesinterten MnZn-Ferritproben mit optimalen Einzeldotierungsgehalten*

5.7.2 Mischdotierungen

Auf Grund der wenig erfolgreichen Verlustleistungsergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel wurde eine weitere Versuchsreihe konzipiert. Ausgehend von den optimalen Dotierungskonzentrationen an Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 und V_2O_5 mit minimaler P_V wurde eine simultane Zugabe als Mischdotierung vollzogen. Somit ergaben sich die in *Tab. 5.7.1* aufgeführten Mischdotierungen für MnZn-Ferritkerne:

Tab. 5.7.1 *Zusammensetzung der mischdotierten MnZn-Ferritproben*

Misch-dotierung	CaO (ppm)	SiO ₂ (ppm)	Nb ₂ O ₅ (ppm)	ZrO ₂ (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	TiO ₂ (ppm)	SnO ₂ (ppm)
1	500	100	200	250	-	-	-
2	500	100	200	250	400	-	-
3	500	100	200	250	400	2000	-
4	500	100	200	250	400	-	3000
5	500	100	200	250	400	2000	3000

Bei einer Sintertemperatur von 1150°C konnten hohe Sinterdichten um 5,0 g/cm³ und Korngrößen zwischen 4 und 6 µm erzielt werden (*Tab 5.7.2*). Die Verlustleistungen aller mischdotierten Ferrite sind deutlich geringer im Vergleich zu den basisdotierten Ferritproben (z.B. optimal basisdotierte Ferritprobe mit 500ppm CaO und 100ppm SiO₂ mit $P_{V500} = 147 \text{ mW/cm}^3$).

Tab. 5.7.2: *Physikalische Kennwerte von MnZn-Ferriten unter Verwendung der Mischdotierungen*

Misch-dotierung	Grün-dichte	Sinter-dichte	Korn-größe	Permeabilität	Verlustleistung	
	ρ_G	ρ_S	KG	μ_i	P_{V500}	P_{V1000}
	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(μm)		(mW/cm ³)	(mW/cm ³)
1	2,6	4,91	$4,1 \pm 0,4$	2229	82	130
2	2,5	5,04	$4,8 \pm 0,1$	1472	77	102
3	2,5	4,95	$5,1 \pm 0,3$	1884	70	108
4	2,5	5,09	$5,8 \pm 0,1$	1900	65	106
5	2,4	4,97	$5,8 \pm 0,2$	1686	70	100

Der Verlauf der P_V bei 500 kHz, 50 mT als Funktion der Temperatur (ermittelt bei 20°C, 80°C, 100°C) ist im Diagramm (Abb. 5.7.10) dargestellt. Es ist erkennbar, dass für die Mischdotierung 1 die höchste Verlustleistung gemessen wurde. Die Zugabe von Vanadiumoxid in Mischdotierung 2 und Titanoxid (Mischdotierung 3) führte zu einem weiteren Verlustleistungsabfall. Die zusätzliche Zugabe von Zinnoxid und Vanadiumoxid ergab die niedrigste Verlustleistung (Mischdotierung 4). Bei simultaner Zugabe von Titanoxid und Zinnoxid (Mischdotierung 5) stieg die Verlustleistung wieder an. Die durch die Zugabe von Titanoxid und Zinnoxid induzierte Steigerung des Fe^{2+} -Gehaltes verursacht jedoch nicht nur niedrige Verlustleistungen, sondern durch Anisotropieveränderungen verschiebt sich das P_V -Minimum zu niedrigen Temperaturen. Somit liegt auch das SMP für Mischdotierung 1 bei 80°C und für Mischdotierung 5 bei 60°C. Dieser Effekt war bereits bei der Einzeldotierung mit TiO_2 beobachtet worden (Abb. 5.7.6). Das korreliert mit der Verschiebung des SMP (Abb.

5.7.12). Die Messungen der Verlustleistung bei 1000 kHz (25 mT) führen zu vergleichbaren Abhängigkeiten für die mischdotierten MnZn-Ferritproben (Abb. 5.7.11), jedoch lag der TKP_V tiefer als der untersuchte Temperaturbereich.

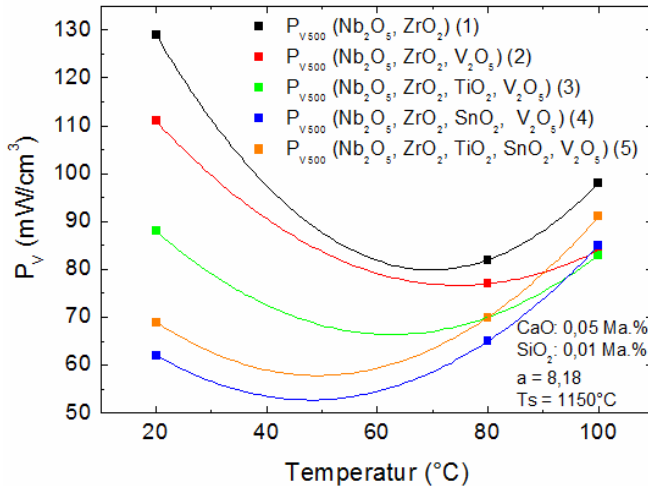


Abb. 5.7.10: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 500 kHz, 50 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen

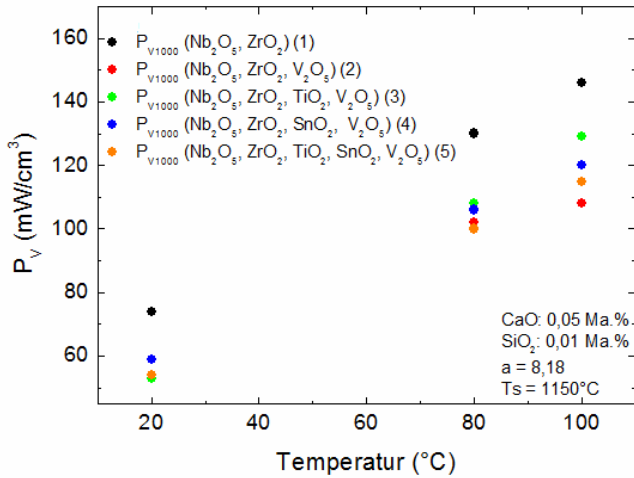


Abb. 5.7.11: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 1000 kHz, 25 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen

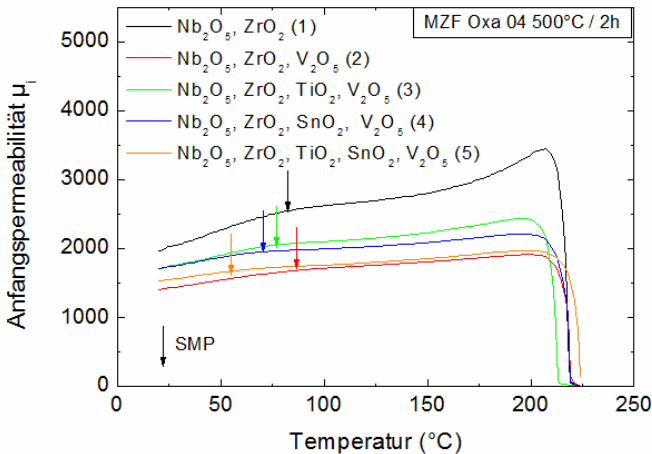


Abb. 5.7.12: Messungen der Anfangspermeabilität μ_i als Funktion der Temperatur an Ferritkernen mit Mischdotierungen

Für leistungsferritische Anwendungen ist es notwendig, das SMP und die damit verbundene P_V -Minimumlage TKP_V in Bereiche zwischen 25 bis 100°C zu verschieben [Neamutu2 1996]. Mit steigender Frequenz verschiebt sich der TKP_V zu niedrigen Temperaturen auf Grund der positiven Abhängigkeit der Wirbelstromverluste von der Temperatur [Otsuka 1992]. Daher wurden an den Mischdotierungen 3 und 4 weitere Versuche vorgenommen mit dem Ziel, dass P_V -Minimum zu höheren Temperaturen zu verschieben. Ein erster Lösungsansatz liegt im Absenken des Fe^{2+} -Gehalts durch ein erhöhtes Sauerstoffangebot in der Sinteratmosphäre. Dazu wurde der Atmosphärenparameter von $a = 8,18$ auf 8,5 erhöht. Aus der graphischen Darstellung in Abb. 5.7.13 wird deutlich, dass bei 500 kHz das Minimum der Verlustleistung auf etwa 80°C angehoben wurde.

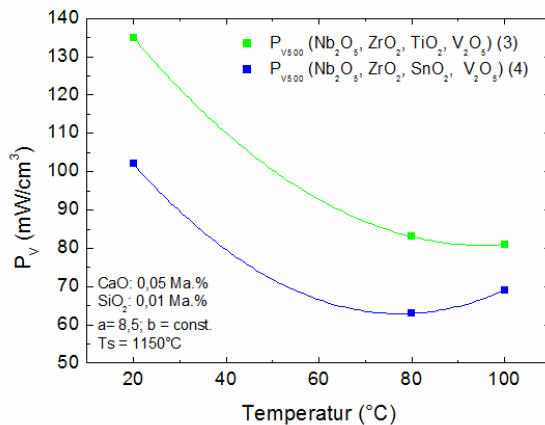


Abb. 5.7.13: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 500 kHz, 50 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen gesintert mit Atmosphärenparameter $a = 8,5$

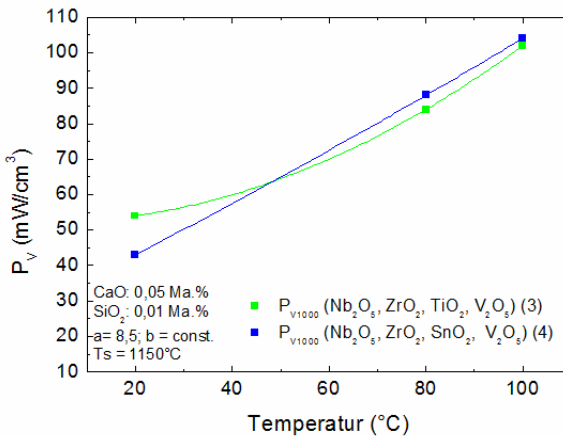


Abb. 5.7.14: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 1000 kHz, 25 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen gesintert mit Atmosphärenparameter $a = 8,5$

Um das P_V -Minimum auch für die Messfrequenz von 1000 kHz zu höheren Temperaturen zu verschieben, musste ein zweiter Lösungsansatz verfolgt werden. Eine kleinere Korngröße (KG $\sim 3 \mu\text{m}$) bedingt das Verschieben des TKP_V zu höheren Temperaturen und die Absenkung der Wirbel- und Restverluste durch die Erhöhung des elektrischen Widerstande [Liu 1996]. Eine effektive Verkleinerung der Korngröße konnte durch Verminderung der Sintertemperatur auf $T_s < 1150^\circ\text{C}$ erreicht werden. Für Mischdotierung 3 konnte eine Korngröße von $\text{KG} = 4,5 \mu\text{m}$ und für Mischdotierung 4 die Korngröße $\text{KG} = 4,8 \mu\text{m}$ ermittelt werden (vgl. Tab. 5.7.2).

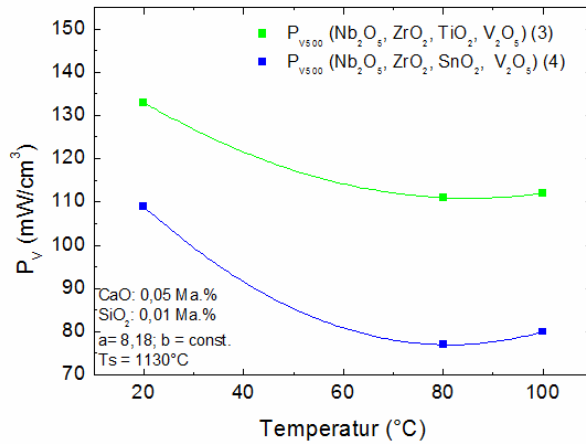


Abb. 5.7.15: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 500 kHz, 50 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen gesintert bei T_S = 1130 °C

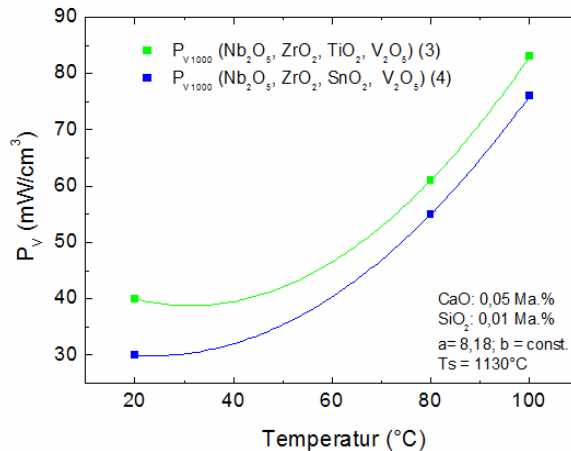


Abb. 5.7.16: Gesamtverlustleistung als Funktion der Temperatur bei einer Aussteuerung von 1000 kHz, 25 mT der gesinterten Ferritkerne mit Mischdotierungen gesintert bei T_S = 1130 °C

Die Messung der Verlustleistung bei 500 kHz als Funktion der Temperatur belegt eine signifikante Veränderung der Temperatur des P_V -Minimums. Während bei einer Sintertemperatur von $T_S = 1150^\circ\text{C}$ das P_V -Minimum für Mischdotierung 4 bei etwa 50°C liegt (*Abb. 5.7.15*), wird bei $T_S = 1130^\circ\text{C}$ das P_V -Minimum bei 80°C beobachtet (*Abb. 5.7.16*). Gleichzeitig wird allerdings ein leichter Anstieg der Absolutwerte der Verlustleistung beobachtet, was durch erhöhte Wirbelstromverluste aufgrund der verringerten Korngröße interpretiert werden kann. Die Temperatur des P_V -Minimums bei der Messfrequenz von 1000 kHz konnte ebenfalls angehoben werden. Nach einer Sinterung bei $T_S = 1130^\circ\text{C}$ liegt das P_V -Minimum bei etwa 30°C (*Abb. 5.7.16*), im Vergleich dazu lag das P_V -Minimum bei $T_S = 1150^\circ\text{C}$ unterhalb von Raumtemperatur (*Abb. 5.7.11*).

5.8. Transmissionselektronenmikroskopische Gefügeanalyse

Um die Mikrostruktur der gesinterten MnZn-Ferritkeramiken detailliert zu untersuchen, wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an ausgewählten, dotierten Ferritproben durchgeführt. Das Ziel der TEM Untersuchungen bestand darin, qualitativ und semiquantitativ Aussagen über die Anreicherung der Dotierungen an den Korngrenzen bzw. in den Körnern der Ferritkeramik zu machen und damit Belege für den Wirkmechanismus der Dotierungen zu finden. Untersucht wurde die basisdotierte MnZn-Ferritprobe mit 500 ppm CaO und 100 ppm SiO₂ und die mischdotierte Ferritprobe 4 (vgl. Tab. 5.7.1), gesintert bei 1150°C / 3h mit $a = 8,18$ und $b = 14861$. Die Probenpräparation erfolgte gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.1.5. Die Messzeit für die EDX-Analysen beträgt 300 Sekunden pro Messposition.

Basisdotierte MnZn-Ferritprobe

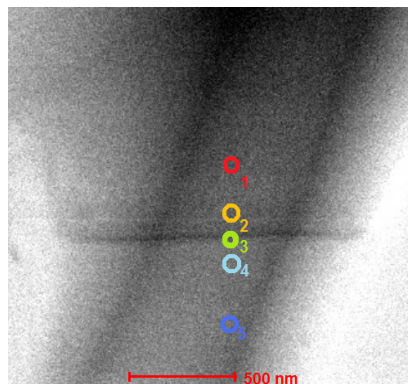


Abb. 5.8.1

analysierter Probenbereich mit Messpositionender der basisdotierten Ferritprobe

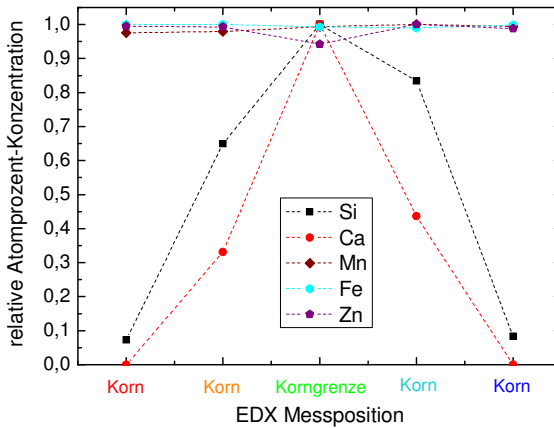


Abb. 5.8.2 *Ergebnisse der EDX-Analyse aus Abb. 5.8.1: Relative Atomkonzentration der Kationen als Funktion der Messposition in der Korngrenze und im Korn von der basisdotierten Ferritprobe*

Abb. 5.8.1 zeigt eine Korngrenze zwischen zwei Ferritkörnern. Eingetragen sind fünf Positionen (1 bis 5), an denen eine EDX-Analyse durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der EDX-Messungen für die Hauptkomponenten Mn, Zn und Fe sowie für die Dotierungselemente Ca und Si sind in Abb. 5.8.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Dotierungen CaO und SiO_2 bevorzugt in der Korngrenze bzw. in korngrenzennahe Bereichen anlagern. Mit zunehmender Distanz von der Korngrenze nehmen die Konzentrationen innerhalb von weniger als 500 nm ab. An den Messpositionen 1 und 5 konnten SiO_2 nur gering bzw. CaO gar nicht mehr detektiert werden. Bei dem Vergleich der Konzentrationsverläufe von Ca und Si lässt sich feststellen, dass Si eine deutlich höhere Konzentration in den Messpositionen 2 und 4 aufweist (Die Gesamtkonzentration von 100ppm SiO_2 war deutlich größer als die von CaO (500ppm)). Offenbar wird Si

partiell in das Spinellgitter eingebaut. Ein ähnlicher Befund wurde von GROENOU et al. diskutiert [Groenou 1969].

Weiterhin wurden TEM-Aufnahmen in Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen aufgenommen (Abb. 5.8.3). Die in Abb. 5.8.3b wiedergegebene Dunkelfeldabbildung wurde mit einem diffusen Beugungsring aufgenommen, so dass nur amorphe Bereiche (inelastisch gestreute Bestandteile des Beugungsbildes) hell erscheinen. Die Korngrenzen sind als helle Bestandteile sichtbar, was eindeutig auf eine amorphe Phase zurückzuführen ist. Eine Tripelpunktbildung bei dieser Ferritprobe konnte nicht festgestellt werden, so dass von einer homogenen Verteilung der Basisdotierungen in den Korngrenzenbereichen ausgegangen werden kann.

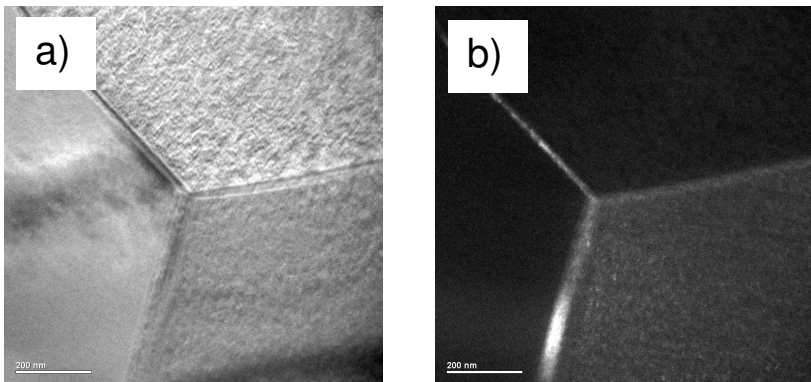


Abb. 5.8.3: a) TEM-Aufnahme von einem MnZn-Ferritgefügeausschnitt im Hellfeld und b) im Dunkelfeld mit diffusem Beugungsring aufgenommen

Mischdotierung 4

Abb. 5.8.4 zeigt eine TEM-Aufnahme in der ein Gefügeausschnitt von der mischdotierten Ferritprobe 4 zu sehen ist. Auf diesem Bild sind vier Ferritkörner zu sehen, an deren Berührungsstellen sich die Korngrenzen erstrecken. An dieser Probe wurden ebenfalls lokale EDX-Analysen betrieben. Die Positionen (1 bis 3), an denen eine EDX-Analyse durchgeführt wurde, sind im linken Bild eingetragen.

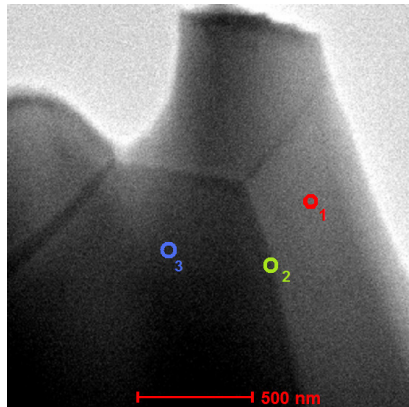


Abb. 5.8.4: *analysierter Probenbereich mit Messpositionen der mischdotierten Ferritprobe 4*

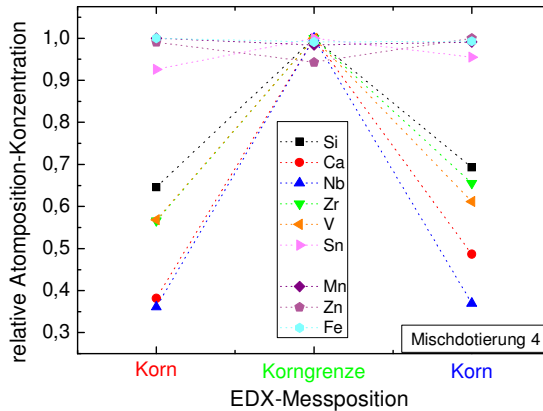


Abb. 5.8.5: Ergebnisse der EDX-Analyse aus Abb. 5.8.4: Relative Atomkonzentration der Kationen als Funktion der Messposition in der Korngrenze und im Korn von der mischdotierten Ferritprobe 4

In Abb. 5.8.5 sind die relativen Werte der Atompositionskonzentration der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von der Messposition dargestellt. Es wird deutlich, dass die Konzentration aller Dotierungen CaO , SiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , V_2O_5 in der Korngrenze am höchsten ist. In Analogie zur basisdotierten Probe (Abb. 5.8.2) wird in einiger Entfernung von der Korngrenze eine im Vergleich zu Ca deutlich erhöhte Si-Konzentration gemessen. Für Nb wird ein starker Abfall der Konzentration bei Entfernung von der Korngrenze festgestellt, was belegt, dass Nb an der Korngrenze lokalisiert ist. Im Vergleich dazu werden für V und Zr im Korn signifikante Konzentrationen gemessen. Das zeigt, dass ZrO_2 und V_2O_5 zwar primär an der Korngrenze eingebaut werden, aber auch in signifikanten Konzentrationen im Ferrit eingebaut werden können. Für Sn werden

hingegen an allen drei Messpunkten gleiche Konzentrationen gefunden. Dies belegt, dass Sn im Spinellgitter und in der Korngrenze eingebaut vorliegt.

Weitere Untersuchungen zeigten die Ausbildung von amorphen Tripelbereichen, von denen aus sich die amorphen Korngrenzen erstrecken. Im diffusen Dunkelfeld konnten diese Bereiche sichtbar gemacht werden (*Abb. 5.8.6*). Von diesem Gefügeausschnitt wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Dabei wurden drei repräsentative Messpunkte untersucht (Korn, Korngrenze, Tripelpunkt). Die ermittelten, relativen Konzentrationen der Dotierungen in den Messpunkten sind in *Abb. 5.8.7* dargestellt. Demnach wird lediglich Sn gleichermaßen in allen Gefügepositionen gefunden. Wenn man berücksichtigt, dass in den Messpunkten der Korngrenze und des Tripelpunkts auch Kornbereiche mit angeregt werden, kann man feststellen, dass Sn bevorzugt in das Ferritkorn eingebaut wird.

Im Gegensatz dazu werden Nb und V hauptsächlich in korngrenzennahen Bereichen gefunden. In Kombination mit *Abb. 5.8.5* wird damit belegt, dass insbesondere Nb amorphe Korngrenzenphasen bildet. Ca und Si sind sowohl in der Korngrenze aber auch im Tripelpunkt angereichert. Zr scheint dagegen bevorzugt im Tripelpunkt vorzuliegen.

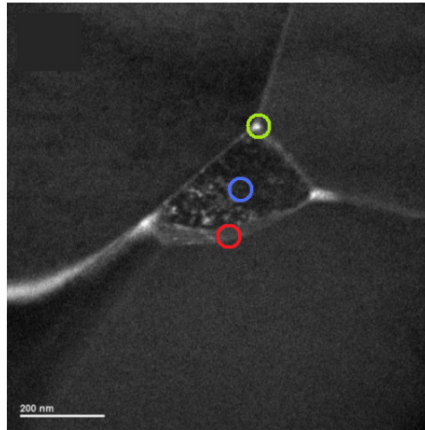


Abb. 5.8.6: TEM-Aufnahme von einem MnZn-Ferritgefügeausschnitt der Mischdotierungszusammensetzung 4, im Dunkelfeld mit diffusem Beugungsring aufgenommen; Kreise und Nummern zeigen die analysierten Positionen

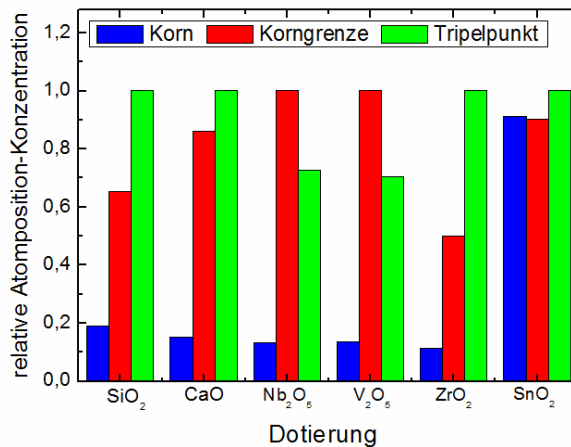


Abb. 5.8.7: Ergebnisse der EDX-Analyse aus Abb. 5.8.6; Relative Atomkonzentration der Kationen im Korn, in der Korngrenze und im Tripelbereich

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich durch Dotierung mit CaO, SiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ und V₂O₅ in den MnZn-Ferritgefügen amorphe Korngrenzen und Tripelpunkte bilden, die die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen. Der Korngrenzenwiderstand nimmt zu und die Wirbelstromverluste werden reduziert. Die Dotierung SnO₂ ist im Spinell löslich und wird auf regulären Gitterplätzen (B-Plätze) eingebaut. Damit wird die Bildung von Fe²⁺ induziert ($\text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$) und es verändert sich u.a. die Magnetostriktion und Anisotropie, was eine Absenkung der Restverluste nach sich zieht (vgl. *Abb. 5.9.2* und *Abb. 5.9.3*) [Shokrollahi 2007].

5.9 Analyse der Leistungsverluste

An den mischdotierten Proben wurden die Gesamtverluste frequenzabhängig ($B_{\max} = 50 \text{ mT}$, $T = 80^\circ\text{C}$) ermittelt. Abb. 5.9.1 zeigt die frequenzabhängige Verlustleistung aller mischdotierten MnZn-Ferritproben. Es ist zu erkennen, dass die Verlustleistung P_V prinzipiell mit der Frequenz ansteigt. Danach werden Unterschiede zwischen den fünf mischdotierten Proben deutlich. Probe 4 weist über den gesamten Frequenzbereich die niedrigsten Gesamtverluste auf.

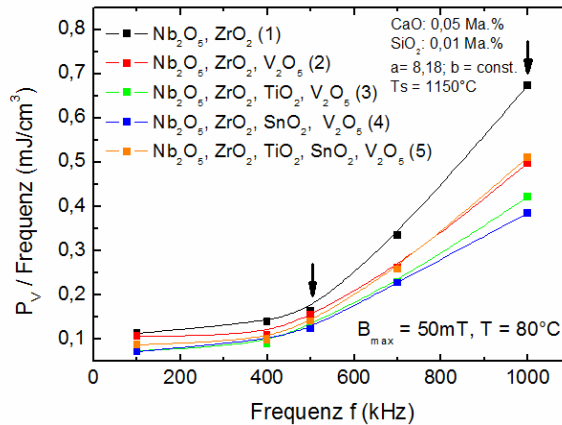


Abb. 5.9.1: Quotient der Gesamtverlustleistung und Frequenz als Funktion der Frequenz an Ferritkernen mit Mischdotierungen

Im nächsten Schritt wurden nach dem in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Verfahren die Beiträge zur Gesamtverlustleistung P_V , das heißt die Hystereseverluste P_H , die Wirbelstromverluste P_E und die Restverluste P_R abgeleitet. Die Verlustleistungsbeiträge sind als Absolutwerte und

prozentuale Relativwerte für die fünf Mischdotierungsversätze für die beiden Frequenzen 500 und 1000kHz in Abb. 5.9.2 und Abb. 5.9.3 dargestellt.

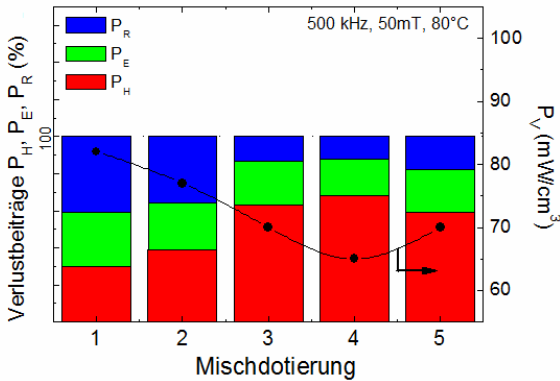


Abb. 5.9.2: Verlustleistungstrennung in die drei relativen Verlustbeiträge (Balken) sowie Gesamtverluste (Linie) für die einzelnen Mischdotierungen für 500 kHz

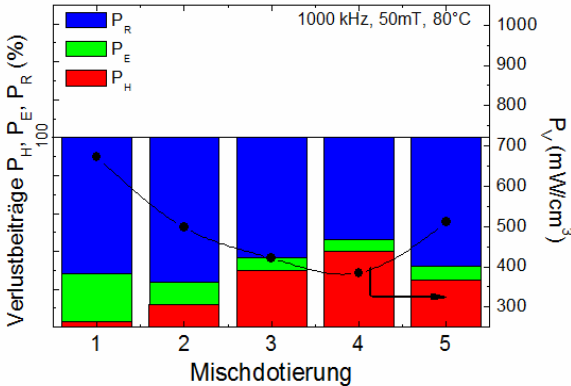


Abb. 5.9.3: Verlustleistungstrennung in die drei relativen Verlustbeiträge (Balken) sowie Gesamtverluste (Linie) für die einzelnen Mischdotierungen für 1000 kHz

Betrachtet man die Verlustleistungsbeiträge bei 500kHz (*Abb. 5.9.2*), wird deutlich, dass insbesondere die Mischdotierungen 3 bis 5 mit Zugabe von V_2O_5 , TiO_2 und/oder SnO_2 zu den kleinsten Gesamtverlusten führen. Durch Ausbildung isolierender Korngrenzenphasen wird eine Absenkung der Wirbelstromverluste erreicht. Dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit in der Korngrenze erhöht und der Korngrenzenwiderstand nimmt zu. Bei den mischdotierten Ferritproben 3 und 4 wird zusätzlich der Restverlustanteil gesenkt.

Für 1000kHz sind die Restverluste die dominierenden Verlustbeiträge. Bei höheren Frequenzen wirken diese aus dem Korninneren, speziell für die Versätze 3 und 4 mit den Dotierungen Zinnoxid und Titanoxid, die vorrangig im Kernvolumen wirken. Die Veränderung der Leerstellenkonzentration und des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisses führen zur Widerstandserhöhung im Korninneren. Des Weiteren behindert die Valenz der Sn^{4+} - (0,069 nm) und Ti^{4+} -Ionen (0,060 nm) den Hopping Effekt innerhalb des Ferritkorns [Drofenik 1997]. Diese Anisotropieveränderungen wirken widerstandsfördernd, was zum Herabsenken der Verlustbeiträge führt (*Abb. 5.9.3*). Eine simultane Zugabe aller Dotierungen (Mischdotierung 5) bewirkt erneut eine Zunahme der Restverluste. Offensichtlich werden die dielektrischen Korneigenschaften so stark verändert, dass der Kornwiderstand absinkt. Bei einer Messfrequenz von 1000kHz kann allgemein festgestellt werden, dass die Ferritproben nahe ihrer Grenzfrequenz f_g belastet werden. Damit lässt sich der hohe Verlustbeitrag P_R (blauer Balkenabschnitt in *Abb. 5.9.3*) erklären. Eine Messung der frequenzabhängigen Anfangspermeabilität belegt dieses Phänomen (*Abb.*

5.9.4). Aus den aufgenommenen Messkurven konnte ein Grenzfrequenzbereich von 3000 bis 4000kHz ermittelt werden.

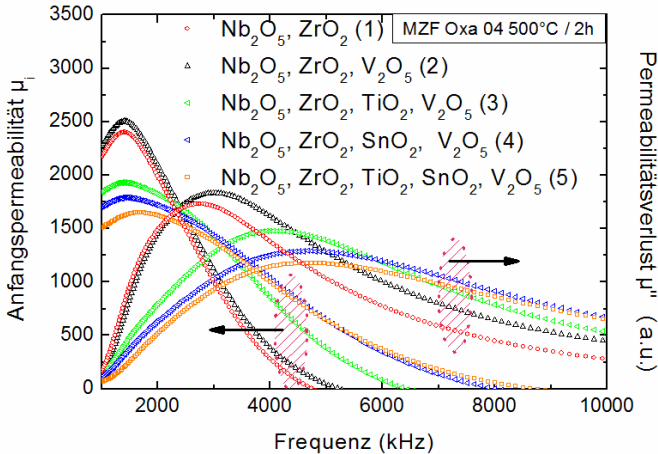


Abb. 5.9.4: Anfangspermeabilität μ_i und Permeabilitätsverlust μ'' als Funktion der Frequenz der einzelnen Mischdotierungen

Es wurde gezeigt, dass die mischdotierten Ferritproben 3 und 4 zu kleinen Verlustleistungen bei hohen Frequenzen ≥ 500 kHz führen. Somit konnten die geforderten Verlustleistungswerte (vgl. Kapitel 1) erreicht bzw. unterschritten werden.

In Tab. 5.9.1 sind die erreichten Werkstoffqualitäten aus der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu den auf dem internationalen Markt vorherrschenden Leistungsferriten namhafter Hersteller dargestellt.

Tab. 5.9.1: *Vergleich der erzielten Ergebnisse mit Leistungsferritqualitäten internationaler Hersteller*

Werkstoffnomenklatur	Hersteller	P_V (mW/cm ³)	P_V (mW/cm ³)
		500kHz / 50mT	1000kHz / 25mT
		100°C	100°C
N49	Epcos	80	560
N59	„	180	510
3F35	Ferroxcube	90	125
3F4	„	170	90
PC50	TDK	250	-
K2001	„	400	160
Mischdotierung 4 ¹⁾	FH-Jena	85	120
Mischdotierung 4 ²⁾	„	80	76

1) a = 8,18; b = 14861; T_S = 1150°C

2) a = 8,18; b = 14861; T_S = 1130°C

Die in Kapitel 5.7.2 aufgeführten Ergebnisse belegen ansatzweise, dass weitere Optimierungen der Sinterbedingungen zu geringeren Verlusteigenschaften führen können. Es ist somit naheliegend, dass diese Ergebnisse die Grundlage zukünftiger Arbeiten bilden können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Anwendung von Transformatorkernen aus MnZn-Ferrit in einem höheren Frequenzbereich erfordert verlustarme Materialien mit verbesserten magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Darüber hinaus verlangt der Trend der Miniaturisierung elektrokeramische Bauelemente mit neuartigen Werkstoffqualitäten. Unter Verwendung von nanoskaligen Ferritpulvern in Kombination mit dem Einsatz oxidischer Additivsysteme sowie einer gesteuerten Sinterführung zur gezielten Gefügeoptimierung konnten mit dieser wissenschaftlichen Arbeit neuartige Qualitätsstandards für MnZn-Ferrite definiert werden.

Es wurden sechs nasschemische Pulverpräparationsverfahren ausführlich behandelt und charakterisiert. Daraus resultierten nanoskalige Ferritpulverchargen unterschiedlicher Eigenschaften. Zudem wurde das thermische Zersetzungsverhalten studiert und definierte Probetemperaturen durchgeführt. Durch Kalzinierung konnten Ferritpulverchargen mit einem mittleren Partikeldurchmesser bis 1000nm hergestellt werden.

Aus den untersuchten Herstellungsverfahren für MnZn-Ferritpulver ging die Oxalatmischfällung als effektivste Synthesemethode hervor. An Hand der verschiedenen Versuchsreihen der Oxalatfällung konnte eine Pulvercharge für die Ferritpulverherstellung favorisiert (MZF Oxa 04) werden. Ein zweistündiger Kalzinierungsprozess des Pulvers bei 500°C führt zu einer Partikelgröße von ca. 40 nm und einem metastabilen Phasenbestand eines Ferritspinells. Erstmalig wurde das thermische Zersetzungsverhalten von nanoskaligen MnZn-Ferriten aus Oxalatprecursoren untersucht.

Ebenfalls erstmalig wurde die Polyolsynthese als neuartige Methode zur Herstellung von nanoskaligen Pulvern an MnZn-Ferrit untersucht. Auf Grund geringer Pulvermengen sowie Ausbeuten wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

Durch mössbauerspektroskopische Untersuchungen konnte die Struktur der Defektspinelle an getemperten Proben quantitativ untersucht werden. Erstmalig konnte die Abfolge der Phasenumwandlung von Ferritpulvern aus Oxalaten bestimmt und charakterisiert werden. Die Existenz des metastabilen Phasenbestands der Spinellstruktur wurde nachgewiesen.

Das uniaxiale Trockenpressen ringförmiger Probekörper mit Hilfe 20% einer 10%igen PVA-Lösung führte in Abhängigkeit des Pressdruckes zu rißfreien Grünlingen mit hohen Gründichten bis zu $3,0 \text{ g/cm}^3$.

Es wurden weichferrittypische Anfangspermeabilitäten von 1200 bis 2300 gemessen. Der temperaturabhängige Verlauf der Anfangspermeabilität $\mu_i(T)$ zeigte werkstofftypische Curie-temperaturen um 220°C .

Mit Hilfe eines definierten Gehaltes an Basisdotierungen (500 ppm CaO und 100 ppm SiO_2) wurde eine Optimierung der Sinterbedingungen (Sintertemperatur, isotherme Haltezeit und Gründichte) durchgeführt. Auch die kontrollierte Abkühlung mit optimierten Atmosphärenparametern a und b entsprechend der BLANKschen Gleichung (Gl. 3.1) führte zu verlustarmen MnZn-Ferritkernen.

Bei Anwendung niedriger Sintertemperaturen konnten gezielt MnZn-Ferritkerne hoher Sinterdichte ($\rho_s \sim 4,8$ bis $5,1 \text{ g/cm}^3$) mit einer sehr homogenen und feinteiligen Gefügestruktur (mittlere Korngröße KG ~ 4 bis $6 \mu\text{m}$) realisiert werden.

Additivsysteme wie Niob-, Zirkon-, Zinn-, Titan- und Vanadiumoxid als Einzeldotierungen führten zu keiner wesentlichen Verbesserung der Verlusteigenschaften. Erst durch die Kombination (Mischdotierungen) dieser Additivkomponenten konnte die Verlustleistung effektiv gesenkt werden.

Eine Analyse der Keramikproben mit hochauflösendem TEM erlaubte eine weiterführende Gefügestrukturcharakterisierung. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurden amorphe Korngrenzen nachgewiesen, die als hochohmige Isolationsschicht zwischen den einzelnen Körnern wirken. Weiterhin wurde eine Anreicherung von Titan und Zinn im Korninneren nachgewiesen. Damit wurden die bekannten Erkenntnisse zur Wirkungsweise von Dotierungen im MnZn-Ferrit aus der Literatur weitestgehend bestätigt.

Eine Aufspaltung der Verlustleistung zeigte, dass die verwendeten Additive eine enorme Absenkung der Wirbelstromverluste sowie der Restverluste bei hohen Frequenzen und kleinen magnetischen Feldstärken bewirken. Letztendlich konnten verlustarme MnZn-Ferritkerne aus Nanopulvern der Oxalatfällung gewonnen werden. Mit der Anwendung nasschemisch

hergestellter Nanopulver entfällt der hochenergetische Mahlprozess. Die Verwendung des reaktiven Ferritpulvers führte zu einer Verminderung der Sintertemperatur um ca. 200°C. In Abhängigkeit des optimierten Sinterregimes und des Dotierungsgehaltes sind sehr geringe Kernverluste zwischen 63 bis 77 mW/cm³ (bei 500 kHz, 50 mT, 80°C) und 55 bis 88 mW/cm³ (bei 1000 kHz, 25 mT, 80°C) erzielt worden. Damit zeigen die entwickelten MnZn-Ferritwerkstoff sehr niedrige Verlustleistungen, die die Kennwerte der auf dem Weltmarkt verfügbaren Leistungsferrite unterschreiten (siehe *Tab. 5.9.1*).

Weitere Verbesserungen hinsichtlich niedriger Verlustleistungseigenschaften für MnZn-Ferrite sind auch zukünftig zu erwarten. Die Sinterparameter bieten eine große Variationsvielfalt zur Einstellung definierter Eigenschafts- und Gefügebeziehungen. Zusätzliche Optimierungsversuche hinsichtlich des verwendeten Sinterregimes sind dazu notwendig. Mit dem Einsatz reaktiverer Nanopulver mit kleineren Primärpartikeldurchmessern sind niedrigere Sintertemperaturen und kürzere isothermen Haltezeit durchaus denkbar.

Einfach zu führende nasschemische Fällungsmethoden wie die Polyolsynthese ergeben vielversprechende Pulvereigenschaften (z.B. geringe Agglomeration). Solche Methoden werden in Zukunft zunehmend an Interesse gewinnen, da der konventionelle Weg der Nanopulveraufbereitung (Dessagglomeration, Mahlung) sehr energiereich betrieben werden muss und Alternativen gesucht werden. Im

Zusammenhang mit der Nanopulverherstellung liegen großtechnisch automatisierte Prozesse wie Plasma- oder Laserverdampfung verstärkt im Fokus der Pulverlieferanten.

Aber auch weitere Additive (z.B. Co_3O_4 , Ta_2O_5) können zur Verringerung der Verlustleistung eingesetzt werden. Eine Mehrfachdotierung bis zu 12 Komponenten ist durchaus denkbar, um die Verlusteigenschaften auf niedrigere Kennwerte einzustellen [Rossel 1999].

Schließlich ist der Einsatz neuartiger Sintertechniken wie das Mikrowellen-Hybridsintern vorstellbar. Durch kürzere Sinterzyklen und eine schnelle Verdichtung ist eine Verbesserung der Verlusteigenschaften zu erwarten [Dreikorn 2005].

7. Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
a	- BLANKscher Atmosphärenparameter
a_0	- Gitterkonstante
A	- Querschnittsfläche
A_0	- spezifische Oberfläche
α_i	- Richtungskosinus der Polarisation
b	- BLANKscher Atmosphärenparameter
B	- Induktion
B_r	- Remanenzinduktion
$B_S = B_{\max}$	- Sättigungsinduktion
β_m	- apparativ verursachte Peakverbreiterung
β_m	- gemessene Peakverbreiterung
γ_{BW}	- Energie der Blochwand
d_a, d_i	- Außen- und Innendurchmesser
d_{50}	- mittlere Teilchengröße aus Lasergranulometrie
d_{hkl}	- Netzebenenabstand
d_{BET}	- BET-äquivalenter Primärpartikeldurchmesser
d_{XRD}	- röntgenäquivalenter Kristallitdurchmesser
d_{BW}	- Blochwandbreite
δ	- Inversionsgrad, Stöchiometrieabweichung
δ_{SB}	- Spin-Bahn-Kopplungsparameter
E_A	- Aktivierungsenergie
E_K	- Kristallanisotropieenergie
f	- Frequenz
f_g	- Grenzfrequenz
f_{\max}	- Arbeitsfrequenz
φ	- Winkel zwischen Magnetisierungsrichtungen
h	- Probenhöhe

H	-	magnetische Feldstärke (CGS-Einheit: Oe)
H_c	-	Koerzitivfeldstärke
H_S	-	Sättigungsfeldstärke
\hat{H}	-	Hamiltonoperator
Θ	-	Beugungswinkel
I	-	Intensitätsmaxima
k	-	SCHERRER-Konstante
K_U	-	Amplitude der induzierten Anisotropieenergie
K_i	-	Kristallanisotropie i-ter Ordnung
KG	-	mittlere Korngröße
L	-	magnetische Induktivität
L_B	-	Bahndrehimpuls
λ	-	Strahlenwellenlänge Röntgenröhre
λ	-	Magnetostriktion
λ_S	-	Sättigungsmagnetostriktion
$\lambda_{100}, \lambda_{111}$	-	Magnetostruktionskonstanten in kubischer Achsenrichtung [100] und [111]
m	-	Probenmasse
$M_{\text{MnZn-Ferrit}}$	-	Molgewicht des MnZn-Ferrits
M	-	Magnetisierung
M_A	-	Einzelmoment des Untergitters A
M_B	-	Einzelmoment des Untergitters B
M_S	-	Sättigungsmagnetisierung
μ_a	-	Amplitudenpermeabilität
μ_b	-	Borsches Magneton
μ_i	-	Anfangspermeabilität
μ_r	-	relative Permeabilität
μ_0	-	Magnetische Feldkonstante
N	-	Windungszahl der Spule
p	-	Pressdruck
p_{O_2}	-	Sauerstoffpartialdruck
$P_{\dot{U}}$	-	Übertragungsleistung

P_V	-	volumenspezifische Gesamtverlustleistung
P_E	-	volumenspezifischer Wirbelstromverlust
P_H	-	volumenspezifischer Hystereseverlust
P_R	-	volumenspezifischer Restverlust
P_{V500}	-	volumenspezifische Gesamtverlustleistung bei 500 kHz, 50 mT, 80°C
P_{V1000}	-	volumenspezifische Gesamtverlustleistung bei 1000 kHz, 25 mT, 80°C
ρ	-	spezifischer Gesamtwiderstand
$\rho_{\text{Grün}}, \rho_G$	-	Gründdichte
$\rho_{\text{Sinter}}, \rho_S$	-	Sinterdichte
$\rho_{\text{theoret.}}$	-	theoretische Dichte (TD)
S	-	Spin des Elektrons
σ	-	mechanische Spannung
t_{iso}	-	isotherme Haltezeit
t_{Alt}	-	Alterungszeit
$\tan\delta$	-	Verlustfaktor
T	-	Temperatur
T_C	-	Curietemperatur
TG	-	Thermogravimetrie
T_S	-	Sintertemperatur
T_{Bad}	-	Badtemperatur
TKP_V	-	Temperaturlage des P_V -Minimums
$U_{\text{Beschleunigung}}$	-	Beschleunigungsspannung
V_{Heiz}	-	Aufheizgeschwindigkeit
V_{Abk}	-	Abkühlgeschwindigkeit
V	-	Probenvolumen
V_I	-	Zwischengittervakanz
V_{Me}	-	Kationenvakanz
ω_K	-	volumenbezogene Kristallanisotropie
ω_σ	-	Spannungsenergiedichte
χ	-	magnetische Suszeptibilität

\bar{x}	-	Dotierungskonzentration
z	-	Koordinationszahl

Abkürzungen

AP	-	Ausgangspulver
BET TELLER	-	Messmethode nach BRUNAUER, EMMET UND
DTA	-	Differenzthermoanalyse
HP	-	Hopkinsonpunkt
HWB	-	Halbwertsbreite
ICP	-	induktivgekoppeltes Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma</i>)
PE	-	Primärelektronen
PVA	-	Polyvinylalkohol
REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
SE	-	Sekundärelektronen
SMPS	-	Schaltnetzteil (engl. <i>switch mode power supplies</i>)
SMP	-	sekundäres Permeabilitätsmaximum
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	-	Thermogravimetrie
XRD	-	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)

8. Literaturverzeichnis

[Abraham 2000]

T. Abraham, *Healthy prospects for nanoceramics powders*, Ceramic Industry 28 (2000), p. 28

[Agilent 2008]

User Manual, E4991A RF Impedance/Material Analyzer, 2008

[Ahn 2003]

Y. Ahn et al., *Superparamagnetic relaxation in cobalt ferrite nanoparticles synthesized from hydroxide carbonate precursors*, Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003), p. 477

[Aiping 2006]

H. Aiping et al., *Effects of SnO₂ addition on the magnetic properties of manganese zinc ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. 301 (2006), p. 331

[Akashi 1961]

T. Akashi, *Effect of the addition of CaO and SiO₂ on the magnetic characteristics and microstructures of Manganese-Zinc ferrites (Mn_{0,68}Zn_{0,21}Fe_{2,11}O_{4+δ})*, Trans. Japanese Inst. Metals 2 (1961), p. 171

[Akashi 1966]

T. Akashi, *Precipitation in grain boundaries of ferrites and their resistivities-part I*, NEC Res. Dev. 8 (1996), p. 89

[Angermann 2009]

Forschungsbericht, fanimat nano shape, Fachhochschule Jena, Jena 2009

[Angermann 2008]

A. Angermann, J. Töpfer, *Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dehydrate*, J. Mater. Sci. 45 **15** (2008), p. 5123

[Arcos 1999]

D. Arcos et al., *Grain boundary impedance of doped Mn-Zn ferrites*, J. Mater. Res. 14 (1999), p.861

[Arulmurugan 2005]

R. Arulmurugan et al., *Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation*, J. Magn. Magn. Mater. 288 (2005), p. 470

[Auzans 1999]

E. Auzans et al., *Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids*, J. Mater. Sci. 34 (1999), p. 1253

[Barth 2003]

St. Barth, *Einsatz von nanodispersiven Pulvern zur Herstellung von Mn-Ferriten mit verbesserten magnetischen Eigenschaften*, Abschlussbericht Verbundvorhaben, Förderkennzeichen: 03N1069B, HITK Hermsdorf 2003

[Beji 2005]

Z. Beji et al., *Highly crystallized Mn-Zn ferrite nanoparticles as starting material for preparing high-density soft magnet ceramics with very fined-grain microstructure*, Posterbeitrag, TNT 2005, Oviedo Spain

[Bergmann 2006]

I. Bergmann et al., *Preparation of nanaoscale $MgFe_2O_4$ via non-conventional mechanochemical route*, Solid State Ionics 177 (2006), p. 1865

[Beyer 1972]

P. Beyer, Hermsd. Techn. Mitt. 12 (1972), p. 1059

[Blank 1961]

J.M. Blank, *Equilibrium atmosphere schedules for the cooling of ferrites*, J. Appl. Phys. 32 (1961), p. 378

[Boy 1994]

J.H. Boy et al., *Grain boundary modifications of manganese ferrites*, J. Europ. Ceram. Soc. 14 (1994), p. 227

[Bremer 1992]

M. Bremer et al., *Investigation on the formation of mangan-zinc-ferrites by thermal decomposition of solid solution oxalates*, Thermochimica Acta 209 (1992), p. 323

[Cai 2007]

W. Cai et al., *Synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*, J. Coll. Interf. Sci. 305 (2007), p. 366

[Candeia 2006]

R.A. Candeia et al., *MgFe₂O₄ pigment obtained at low temperature*, Mater. Res. Bull. 41 (2006), p. 183

[Caruntu 2007]

D. Caruntu, *Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols*, J. Appl. Phys. 40 (2007), p. 5801

[Chen 2001]

S.H. Chen et al., *Improvement on magnetic power loss of MnZn-ferrite materials by V₂O₅ and Nb₂O₅ co-dopants*, J. Europ. Ceram. Soc. 21 (2001), p. 1931

[Chikazumi 1964]

S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, J. Wiley&Sohn, Inc., New York, 1964

[Cullity 1972]

B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, London 1972, p. 266, p.p. 342

[Deyrieux 1969]

R. Deyrieux et al., *Contribution á l'étude des oxalates de certains métaux bivalents - I. Structure cristalline des deux formes allotropiques de l'oxalate ferreux dihydraté*, Bull. Soc. Chim. Fra. 8 (1969), p. 2675

[Deyrieux 1973]

R. Deyrieux et al., *Contribution á l'étude des oxalates de certains métaux bivalents - III. Structure cristalline des oxalates dihydrates de manganese, de cobalt, de nickel et de zinc*, Bull. Soc. Chim. Fra. 1 (1973), p. 25

[Dias 1997]

A. Dias et al., *Influence of hydrothermal powder morphology on the sintered microstructure of MnZn ferrites*, J. Mater. Chem. 7 12 (1997), p. 2441

[Dreikorn 1998]

J. Dreikorn et al., *Manganese-zinc ferrites with improved properties*, J. Phys. IV France 8 2 (1998), p. 457

[Dreikorn 2005]

J. Dreikorn, Dissertation: *Gefügebildung und Verdichtungsvorgänge bei weichmagnetischen Ferriten*, Göttingen, 2005

[Dreyer 1997]

R. Dreyer et al., *Mangan-Zink-Ferrite für die Hochfrequenzleistungs- und Breitbandüberträger*, Keramische Zeitschrift 49 7 (1997), p. 530

[Drofenik 1997]

M. Drofenik, *Microstructure and physical properties of MnZn ferrites for the high frequency power supplies*, Proceedings of the 33rd International Conference on microelectronic Devices and Materials Slovenia, 1997, p. 3

[Drouet 1999]

C. Drouet et al., *Synthesis and characterization of non-stoichiometric nickel-copper manganites*, Sol. St. Ion. 123 (1999), p. 25

[Duong 2006]

G.V. Duong et al., *Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by forced hydrolysis method*, J. Magn. Magn. Mater. 307 2 (2006), p. 313

[Dutz 2008]

S. Dutz, Dissertation: *Nanopartikel in der Medizin – Magnetische Eisenoxid-Nanopartikel für intrakorporale Erwärmungsanwendungen*, Verlag Dr. Kovac, Hamburg 2008

[Eveno 1977]

P.Y. Eveno et al., *Ferrite formation mechanism*, React. Solids 8 (1977), p. 433

[Fan 1996]

F. Fan et al., *Analysis of power loss on Mn-Zn ferrites prepared by different processing routes*, IEEE Trans. Magn. 32 5 (1996), p. 4854

[Fan 1997]

F. Fan et al., *Influence of B_2O_3 on the production of pure, gel-processed MnZn ferrites*, J.Phys IV France 7 (1997), C1-81

[Feldmann 2001]

C. Feldmann et al., *Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles*, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001), p. 359

[Feldmann 2004]

C. Feldmann, *Darstellung und Charakterisierung der nanoskaligen Vb-Metalloxide M_2O_5 ($M = V, Nb, Ta$)*, Z. anorg. allg. Chem. 630 (2004), p. 2473

[Feltz 1987]

A. Feltz et al., *Redoxreaktionen in kondensierten Oxidsystemen V [1] Zur Bestimmung geringer Redoxäquivalentkonzentrationen in Oxidsystemen – Eisen(III)-oxid und (Zn,Mn)-Ferrite*, Hermsd. Techn. Mitt. 71 (1987), p. 2260

[Gabal 2004]

M.A. Gabal et al., *Concerning the cation distribution in $MnFe_2O_4$ synthesized through the thermal decomposition of oxalates*, J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004), p. 995

[Gablenz 2005]

S. Gablenz et al., *Optimized Mn-Zn power ferrites by microstructure engineering*, cfi/Ber. DKG 82 **13** (2005), p. 189

[Gablenz 2006]

Projektmeeting, *fanimat nano shape*, Hermsdorf, 2006

[Geguzin 1973]

E. Geguzin, *Physik des Sinterns*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973

[German 1985]

R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York, 1985

[Globus 1977]

A. Globus, *Some physical considerations about domain wall size theory of magnetization Mechanism*, J. Phys. 38 Suppl. C1 (1977), p. 1

[Goldman 1990]

A. Goldman, *Modern ferrite technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

[Goldman 1999]

A. Goldman, *Handbook of modern ferromagnetic materials*, Kluwer Academic Publisher, Norwell (USA), 1999

[Griesbach 1998]

A. Griesbach, *Berechnung von Schaltungen mit hysteresebehafteten Bauelemente-Kennlinien mittels Langrange-Formalismus*, Diplomarbeit, TU-Ilmenau, 1998

[Groenou 1969]

A.B.V. Groenou et al., Mater. Sci. Eng. 3 1969, p. 317

[Guillaud 1951]

C. Guillaud, J. Phys Rad. 12 1951, p. 239

[Gütlich 1970]

P. Gütlich, *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I*, Chemie in unserer Zeit 1970 **4**, p. 133

[Hanh 2003]

N. Hanh et al., *Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by the forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties*, Physica B 327 (2003), p. 382

[Hendricks 1991]

C.R. Hendricks et al., *Processing of manganese zinc ferrites for high-frequency switch-mode power supplies*, Ceram. Bull. 70 (1991), p. 817

[Huang 2005]

Z. Huang et al., *Morphology control and texture of Fe_3O_4 nanoparticle-coated polystyrene microspheres by ethylene glycol in forced hydrolysis reaction*, Thin Solid Films 471 (2005), p. 105

[Lee 2006]

S.O. Lee et al., *Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid*, Int. J. Min. Proc. 80 **2-4** (2006), p. 144

[Inaba 1996]

H. Inaba et al., *Mechanism of core loss and the grain-boundary structure of niobium-doped manganese-zinc ferrite*, J. Sol. Chem. 121 (1996), p. 117

[Int1]

www.keramverband.de

[Int2]

www.class.phys.psu.edu

[Int3]

www.nanomagnetics.org

[Ishino 1987]

K. Ishino et al., *Development of magnetic ferrites: control and application of losses*, Ceramic Bull. 66 **10** (1987), p. 1469

[Jan 1996]

J. Fan et al., *Analysis of power loss on Mn-Zn ferrites prepared by different processing routes*, IEEE Trans. Magn. 32 (1996), p. 4854

[Jain 1987]

G.C. Jain et al., *On the origin of core losses in a manganese zinc ferrite with appreciable silica content*, J. Appl. Phys. 49 (1978), p. 2894

[Jeong 2000]

G. Jeong et al., *Abnormal grain growth and magnetic loss in Mn-Zn ferrites containing CaO and SiO₂*, IEEE Transactions on Magnetics 36 5 (2000), p. 3405

[Johnson 1979]

D.W. Johnson et al., *Vacancy contents and phase equilibria of Ti-substituted MnZn ferrite*, J. Sol. Stat. Chem. 30 (1979), p. 299

[Johnson 1992]

M.T. Johnson et al., *Magnetic permeability and intergranular domain structure in polycrystalline ferrites*, J. Magn. Magn. Mat. 104-107 (1992), p. 421-2

[JPDS-ICDD 1997]

Datenbank Röntgenstrukturfiles 1997

[Kampczyk 1978]

W. Kampczyk et al., *Ferritkerne, Grundlagen Dimensionierung, Anwendungen in der Nachrichtentechnik*, 1. Aufl. Berlin, München: Siemens-Aktiengesellschaft, Abt. Verlag 1978

[Kato 1933]

Y. Kato et al., *On domain structure and magnetization process*, J. Phys. Soc. Jap. 53 (1933), p. 408

[Kimura 1985]

O. Kimura, A. Chiba, *Formation of commercial Mn-Zn ferrites*, Adv. Ceram. 15 (1985), p.115

[Komarneni 1988]

S. Komarneni et al., *Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering*, J. Am. Ceram. Soc. 71 **81** (1988), p. C-26

[Kosak 2004]

A. Kosak et al., *Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique*, J. Europ. Ceram. Soc. 24 (2004), p. 959

[König 1974]

U. König, *Substitutions in manganese zinc ferrites*, Appl. Phys. 4 (1974), p. 237

[Krupicka 1973]

S. Krupicka, *Physik der Ferrite und der angewandten Oxide*, Vieweg&Sohn, Braunschweig, 1973

[Kwon 1996]

J. Neamutu et al., *The Effect of V_2O_5 on the magnetic and structural properties of Mn-Zn ferrite*, Proceedings of the 7th International Conference on Ferrites France, 1996, p. 478

[Lebourgeois 1997]

R. Lebourgeois et al., *High frequency Mn-Zn power ferrites*, J. Phys. IV France 7 (1997), p. 105

[Lee 2000]

J.-H. Lee et al., *Self- and impurity cation diffusion in manganese zinc ferrites*, J. Phys. Chem. Sol. 61 (2000), p. 1597

[Lee 2008]

S. Lee et al., *ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis*, Sup. Micro. 43 (2008), p. 330

[Lieser 1991]

K.H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, 1991

[Liu 1996]

C.S. Liu et al., *High-power-use Mn-Zn ferrites with monodomain structured by low-temperature sintering*, J. Appl. Phys. 79 **8** (1996), p. 5432

[Liu 1998]

X. Liu et al., *An ultrafine barium ferrite powder of high coercivity from water-in-oil microemulsion*, J. Magn. Magn. Mat. 184 (1998), p. 344

[Lucke 2001]

R. Lucke et al., *Weichmagnetische Ferritkeramik für elektrotechnische Anwendungen*, Lehrbuch- Technische Keramik, Bauverlag, Wiesbaden 2001

[Lucke 2004]

R. Lucke et al. *Process-related requirements for the production of high-quality Mn-Zn ferrites*, Process Engineering DKG 81 **11** (2004), p. E32

[Mathew 2007]

D.S. Mathew et al., *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*, Chem. E. J. 129 (2007), p. 51

[Majima 1992]

K. Majima et al., *Improvement of the magnetic properties of Mn-Zn ferrites by grain refinement*, J. Japan Inst. Metals 56 (1992), p. 1093

[Markovec 1999]

D. Markovec et al., *Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), p. 1113

[Markovec 2001]

D. Markovec, M. Drogenik, A. Znidarsic, *Sintering of MnZn-ferrite powders prepared by hydrothermal reactions between oxides*, J. Europ. Ceram. Soc. 21 (2001), p. 1945

[Michalowsky 1985]

L. Michalowsky, *Ferritwerkstoffe*, Akademie-Verlag, Berlin, 1985

[Michalowsky 1993]

L. Michalowsky et al., *Microstructure of manganese-zinc ferrites*, Ceram. Inter. 19 (1993), p. 77

[Michalowsky 2000]

L. Michalowsky, *Kennwertverbesserung von Mangan-Zink- und Nickel-Zink-Ferriten durch optimierte Prozessbedingungen*, Keramische Zeitschrift 52 **11** (2000), p. 1074

[Michalowsky 2003]

L. Michalowsky et al., *50 Jahre erfolgreiche Ferritfertigung in Hermsdorf*, Keramische Zeitschrift 55 **4** (2003), p. 272

[Mohamed 2005]

M.A. Mohamed et al., *A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres*, Thermochimica Acta 429 (2005), p. 57

[Momoi 1992]

H. Momoi et al., *Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites Japan, 1992*, p. 425

[Morinau 1975]

R. Morineau et al., *Chart of p_{O_2} versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range: $50 < Fe_2O_3 < 54$; $20 < MnO < 35$; $11 < ZnO < 30$ (mol %)*, Phys. Stat. solid. 20 (1973), p. 373

[Morrison 2003]

S.A. Morrison et al., *Preparation and characterization of MnZn-ferrite nanoparticles using reverse micelles*, J. Appl. Phys. 93 (2003), p. 7489

[Nakamura 1996]

T. Nakamura, Y. Okano, *Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite sintered ceramics*, J. Appl. Phys. 79 **9** (1996), p. 7129

[Nakata 1985]

A. Nakata et al., *Microscopy study of grain boundary region in polycrystalline ferrites*, J. Appl. Phys. 57 **1** (1985), p. 4177

[Nauber 1984]

P. Nauber, *Leistungsferrit-Werkstoffe – Anforderungen bei höheren Arbeitsfrequenzen*, Hermsd. Techn. Mitt. 24 **66** (1984), p. 2073

[Nauber 1988]

P. Nauber, *Untersuchung zur Sinterung von MnZn-Leistungsferriten*, Hermsd. Techn. Mitt. 28 **74** (1988), p. 2364

[Neamutu 1996]

J. Neamutu et al., *Influence of small addition of Ti⁴⁺ ions on the properties of high permeability ferrite*, Proceedings of the 7th International Conference on Ferrites France, 1996, p. 102

[Neamutu2 1996]

J. Neamutu et al., *Effect of doping with Nb₂O₅ on the magnetic and structural properties of Mn-Zn ferrite*, Proceedings of the 7th International Conference on Ferrites France, 1996, p. 267

[Néel 1944]

L. Néel, Cahiers Phys. 25 **1** (1944), p. 21

[Néel 1948]

L. Néel, *Propriétés magnétiques des ferrites: Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*, Ann. de Phys. 3 (1948), p. 137

[Neff 1962]

H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenbourg, München 1962

[Nie 2003]

J. Nie et al., *The effect of nano-SiO₂ on the magnetic properties of the low power loss manganese–zinc ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. 265 (2003), p. 172

[Ohashi 1993]

W. Ohashi, et al., *Electromagnetic properties of soft ferrites and development of new-type of low-loss ferrites*, Nippon Steel Technical Report 59 (1993), p. 51

[Ohiai 1997]

T. Ohiai, *Current Status of Soft Ferrite in Japan*, J. Phys. IV France 7 (1997), pp. C1-27

[Otha 1963]

K. Otha, *Magnetocrystalline anisotropy and magnetic permeability of Mn-Zn-Fe ferrites*, J. Phys. Soc. Japan 18 5 (1963), p. 685

[Otsuka 1992]

T. Otsuka et al., *Effect of additives on magnetic properties and microstructure of Mn-Zn-ferrites for high-frequency power supplies*, Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites Japan, 1992, p. 317

[Pecchini 1967]

N. Pecchini, US Patent N^o 3,330,697, 1967

[Pigram 1995]

A.J. Pigram et al., *The effect of binder additions on the green and sintered properties of Mn-Zn ferrite ceramic*, Ceram. Int. 21 1 (1995), p. 33

[Poddar 2005]

P. Poddar et al., *Inter-particle interactions and magnetism in manganese-zinc ferrite nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. 288 (2005), p. 433

[Rahaman 1995]

M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, New York, 1995

[Raj 1995]

K. Raj et al., *Advances in ferrofluid technology*, J. Magn. Magn. Mater. 149 (1995), p. 174.

[Rikukava 1986]

H. Rikukava et al., *On the sintering atmosphere of Mn-Zn ferrites*, Adv. Ceram. 15 (1986), p. 215

[Rossel 1999]

J. Rossel, Dissertation: *Mikrostrukturelles Konstruieren zur Gefügeoptimierung von Mn-Zn-Ferriten auf der Grundlage nanokristalliner Ausgangsprodukte und Precursor*, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1999

[Rozman 1995]

M. Rozman et al., *Wet chemical synthesis of manganese zinc ferrites*, J. Am. Ceram. Soc. 78 **9** (1995), p. 2449

[Rozman 1998]

M. Rozman et al., *Sintering of nanosizes MnZn ferrite powders*, J. Am. Ceram. Soc. 81 **7** (1998), p. 1757

[Ruthner 1977]

M. Ruthner, *Fast reaction sintering process for the production of ferrites*, J. de Physique 38 (1977), p. C1

[Sainamthip 1988]

P. Sainamthip et al., *Role of zinc volatilization on the microstructure development of manganese zinc ferrites*, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), p. 92

[Sakano 2000]

S. Sakano, M. Yokoyama, T. Sato, *Preparation and magnetic properties of substituted spinel ferrite ultrafine particles*, ICF 8 (2000), Kyoto

[Sale 1995]

F.R. Sale et al., *The effects of V_2O_5 on the microstructure and magnetic properties of gel-derived Mg-Mn-Zn and Mn-Zn ferrites*, Am. Ceram. Trans. 47 (1995), p. 155

[Sale 1998]

F.R. Sale, *The citrate-gel processing of electronic and magnetic ceramics*, IEEE 412 (1998), p. 4/1

[Saltykov 1974]

S.A. Saltykov, *Stereometrische Metallographie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974

[Sano 1989]

T. Sano et al., *A new power ferrite for high frequency switching power supplies*, Beitrag zur ICF-5 (1989), Indien, p. 595

[Schaefer 1979]

M. Schaefer et al., *Untersuchungen zur Herstellung von MnZn-Ferritpulvern mittels NaOH-Mischfällung*, Hermsd. Techn. Mitt. 19 **54** (1979), p. 1735

[Schatt 2002]

W. Schatt, H. Worch, *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH, Leipzig, 9. Auflage, 2002

[Šepelák 2004]

Šepelák et al., *Structural and magnetic properties of nanosize, mechanosynthesized nickel ferrite*, J. Magn. Magn. Mater. 272 – 276 (2004), p. 1616

[Shaw 1989]

N.J. Shaw, *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics*, Powder Metallurgy International 21 (1989), p. 6

[Shokrollahi 2007]

H. Shokrollahi et al., *Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn-Zn soft ferrites*, Mater. Sc. Eng. B 141 (2007), p. 91

[Slonczewski 1961]

J.C. Slonczewsky, *Anisotropy and magnetostriction in magnetic oxides*, J. Appl. Phys. 32 (1961), p. 253

[Snoek 1947]

J.L. Snoek, *New developments in ferromagnetic materials*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Princeton 1947

[Spyker 2004]

R. Spyker et al., *300C ferrite material for high temperature magnetics*, Power Electronics Specialists Conference 2004, p. 155

[Stijntjes 1970]

T.G.W. Stijntjes et al., *Permeability and conductivity of Ti-substituted MnZn-ferrites*, Philips Res. Rep. 25 (1970), p. 95

[Stanciulea 1992]

L. Stanciulea et al., *Considerations on the sintering of manganese-zinc ferrite for power applications*, J. Mater. Sc. Letter 11 (1992), p. 961

[Stoppels 1980]

D. Stoppels, *Relationship between magnetocrystalline anisotropy, including second-order contribution, and initial magnetic permeability for monocrystalline MnZn ferrous ferrite*, J. Appl. Phys 51 **5** (1980), p. 2789

[Stoppels 1996]

D. Stoppels, *Development in soft magnetic power ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. 160 (1996), p. 323

[Sugimoto 1999]

M. Sugimoto, *The past, present and future of ferrites*, J. Am. Ceram. Soc. 82 **2** (1999), p. 269

[Thakur 2003]

A. Thakur et al., *Preparation and characterisation of nanosized $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ferrite by citrate precursor method*, Ceramic International 29 (2003), p. 505

[Töpfer 2000]

J. Töpfer et al., Sachbericht: *Entwicklung eines Mn-Zn-Ferritwerkstoffes mit geringer Verlustleistung bei hohen Frequenzen*, HITK Hermsdorf, 2000

[Töpfer 2003]

J. Töpfer et al., Sachbericht: *Verlustleistungsarme Hochfrequenz-Ferrite (VAFER)*, FKZ 03 WKF 05B, Jena, 2003

[Töpfer 2004]

J. Töpfer et al., *Point defects and deviation from stoichiometry in $(Zn_{x-\frac{y}{4}}Mn_{1-x-\frac{3y}{4}}Fe_{2+y})_{1-\frac{\delta}{3}}O_4$* , J. Europ. Ceram. Soc. 24 (2004), p. 603

[Töpfer 2005]

J. Töpfer et al., *Microstructural effects in low loss power ferrites*, J. Europ. Ceram. Soc. 25 **12** (2005), p. 3045

[Upadhyay 2001]

C. Upadhyay et al., *Mössbauer studies of nanosize $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$* , J. Alloys and Compounds 326 (2001), p. 94

[Uzunova 1993]

E. Uzunova et al., *Cobalt-iron hydroxide carbonate as a precursor for the synthesis of high-dispersity spinel mixed oxides*, Chem. Mater. 5 **4** (1993), p. 576

[Visser 1982]

E.G. Visser, *The stress dependence of the domain structure and the magnetic permeability of monocrystalline $MnZnFe^{II}$ ferrite*, J. Magn. Magn. Mater. 26 **1-3** (1982), p. 303

[Vital 2007]

A. Vital et al., *Highly sinter-active (Mg-Cu)-Zn ferrite nanoparticles prepared by flame spray synthesis*, Acta Materialia 55 (2007), p. 1955

[Wang 1997]

J. Wang et al., *Microemulsion processing of manganese zinc ferrites*, Mater. Lett. 30 (1997), p. 217

[West 1998]

A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley-VCH, West Sussex, 1998

[Wickham 1967]

D.C. Wickham, *Metall iron (III) oxides*, Inorganic Synthesis 9 (1967), p. 153

[Yan 1978]

M.F. Yan et al., *Impurity-induced exaggerated grain growth in Mn-Zn ferrites*, J. Am. Ceram. Soc. 61 **[7-8]** (1978), p. 342

[Yamamoto 1997]

Y. Yamamoto et al., *Fine grained ferrite for low profile transformer*, IEEE Transactions on Magnetics 33 **5** (1997), p. 3742

[Yasuhara 2000]

K. Yasuhara et al., *The effect of cooling conditions in sintering process*, Proceedings ICF8, Kyoto, Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy (2000), p. 393

[Yener 2001]

D. Yener et al., *Synthesis of pure and manganese-, nickel-, and zinc doped ferrite particles in water-in-oil microemulsion*, J. Am. Ceram. Soc. 84 **9** (2001), p. 1987

[Zaag 1993]

P.J. van der Zaag, et al., *The initial permeability of polycrystalline MnZn ferrites: The influence domain and microstructure*, J. App. Phys. 74 **6** (1993), p. 4085

[Zaag 1996]

P.J. Zaag et al., *A domain size effect in the magnetic hysteresis of NiZn-ferrites*, Appl. Phys. Letter 69 **19** (1996), p. 2927

[Zacharias 1979]

H.J. Zacharias, *Untersuchung zur Herstellung von Mn-Zn-Ferritpulvern mittels NaOH-Mischfällung*, Hermsd. Techn. Mitt. 19 **54** (1979), p. 1735

[Zaspalis 2002]

V.T. Zaspalis et al., *The effect of Nb₂O₅ dopant on the structural and magnetic properties of MnZn-ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. 250 (2002), p. 98

[Zaspalis 2004]

V.T. Zaspalis et al., *Loss mechanism in modern MnZn-ferrites for power applications*, Proceedings ICF 9, San Francisco (2004), p. 579 - 584

[Zaspalis 2005]

V.T. Zaspalis et al., *The effect of TiO_2 on the magnetic power losses and electrical resistivity of polycrystalline MnZn-ferrites*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005), p. 2156

[Zaspalis 2007]

V.T. Zaspalis et al., *The effect of heating rate on the microstructure and properties of high magnetic permeability MnZn-ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007), p. 28

[Zenger 1994]

M. Zenger, *Modern ferrite technologies and products*, Int. J. Mater. Prod. Tec. 9 (1994), p. 265

[Žnidaršič 1996]

A. Žnidaršič et al., *Influence of oxygen partial pressure during sintering on the powerloss of MnZn ferrites*, IEEE Trans. Magn. 32 3 (1996), p. 1941

[Žnidaršič 1999]

A. Žnidaršič et al., *High-resistivity grain boundary in CaO-doped MnZn ferrites for high-frequency power application*, J. Am. Ceram. Soc. 82 2 (1999), p. 359

[Zulauf 1997]

M. Zulauf et al., *Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H_2O /aerosol-OT/isooctane as studied by Photon Correlation Spectroscopy*, J. Phys. Chem. 83 4 (1997), p. 480

Eigene Publikationen und Beiträge

J. Töpfer, J. Mürbe, A. Angermann, S. Kracunovska, S. Barth, F. Bechthold, *Soft ferrites for multilayer inductors*, Int. Journal Applied Ceramic Technology 3 6 (2006), p. 455

A. Vital, A. Angermann, R. Dittmann, T. Graule, J. Töpfer, *Highly sinter-active (Mg-Cu)-Zn ferrite nanoparticles prepared by flame spray synthesis*, Acta Materialia 55 (2007), p. 1955

A. Angermann, J. Töpfer, *Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dehydrate*, J. Mater. Sci. 45 15 (2008), p. 5123

A. Angermann, J. Töpfer, T. Graule, A. Vital, R. Dittmann, *Preparation of MgCuZn-ferrite nanopowders for multilayer applications by flame spray synthesis*, DKG Jahrestagung Stuttgart (2006)

A. Angermann, J. Töpfer, *Untersuchungen zum Einsatz nanodisperser Pulver zur Herstellung von Mn-Zn Ferriten mit geringer Verlustleistung*, 51. IWK Ilmenau (2006)

J. Töpfer, J. Mürbe, A. Angermann, S. Kracunovska, S. Barth, F. Bechthold, *Sinterverhalten und Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen von Ferriten für Multilayer-Induktivitäten*, DKG Jahrestagung/ HLK Stuttgart 2006

A. Angermann, J. Töpfer, S. Gablenz, *Herstellung von feinst- und nanodispersen MnZn-Ferrit Pulvern für Leistungsferrite durch nasschemische Syntheseverfahren*, DKG Jahrestagung Dresden (2007)

A. Angermann, J. Töpfer, S. Gablenz, *Preparation of low loss Mn-Zn ferrites for high frequencies through an oxalate precipitation process*, ICF 10 Chengdu, China (2008)

A. Angermann, *Verlustleistungsarme MnZn-Ferritwerkstoffe für die Anwendung im Hochfrequenzbereich*, Vortrag im Rahmen des Institutskolloquium für Werkstofftechnik an der TU Ilmenau, Ilmenau 2008

Anhang:

Tab. I: Versuchstabelle der mit Oxalatfällung angefertigten Proben

Probe	Säurekonz.	Badtemp. T_{Bad}	Vereinigungsstrategie	Alterung t_{alt}	Trocknung
MZF Oxa 01	2:1	90 °C	heiße Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 02	1:2	90 °C	heiße Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 03	1:1	90 °C	heiße Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 04	2:1	20 °C	kalte Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 05	2:1	90 °C	heiße Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	60 min aufkochen	60 °C Roti
MZF Oxa 06	2:1	90 °C	Acetat-Lösung mit 1Tr/s in Oxalsäure getropft	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 07	2:1	90 °C	Oxalsäure mit 1Tr/s in Acetat-Lösung getropft	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 08	2:1	90 °C	AcetatLösung mit 1Tr/5s in Oxalsäure getropft	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 09	2:1	90 °C	Oxalsäure mit 1Tr/5s in Acetat-Lösung getropft	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 10	2:1	20 °C	AcetatLösung mit 1Tr/5s in Oxalsäure getropft	keine	60 °C Roti
MZF Oxa 11	2:1	90 °C	heiße Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	450 min aufkochen	60 °C Roti
MZF Oxa 12	2:1	20 °C	kalte Oxalsäure rasch zu Acetat-Lösung	keine	30 °C Roti + Luft mit 80ml Ethanol

Tab. II Versuchstabelle der mit Sol-Gel-Methode angefertigten Proben

Probe	Rohstoffe	Gelbildung	Trocknung
MZF SoG 01	Fe-Nitrat, Zn-Carbonat, Mn-Carbonat	100 °C	200 °C / 4h
MZF SoG 02	Fe-Citrat, Zn-Carbonat, Mn-Carbonat	100 °C	200 °C / 4h
MZF SoG 03	Fe-Nitrat, Zn-Acetat, Mn-Acetat	100 °C	200 °C / 4h
MZF SoG 04	Fe-Citrat, Zn-Acetat, Mn-Acetat	100 °C	200 °C / 4h
MZF SoG 05	Fe-Acetylacetonat, Zn-Acetat, Mn-Acetat	100 °C	200 °C / 4h

Tab. III: Versuchstabelle der mit Hydroxidfällung angefertigten Proben

Probe	Rohstoffe	pH vor Zugabe	pH nach Zugabe	Vereinigungsstrategie	Badtemperatur
MZF Hyd 02	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,2	12,5	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 03	Fe-nitrat, Mn-acetat Zn-acetat	1,4	12,8	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 04	Fe-sulfat, Mn-acetat Zn-acetat	1,8	12,8	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 05	Fe-nitrat, Mn-nitrat Zn-nitrat	1,5	12,9	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 06	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,1	12,7	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 07	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,5	12,7	Metallsalzlösung rasch zu NaOH	25 °C
MZF Hyd 08	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,5	13,0	NaOH langsam zugetropft	25 °C
MZF Hyd 09	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,4	13,0	NaOH langsam zugetropft	90 °C
MZF Hyd 10	Fe-citrat, Mn-acetat Zn-acetat	2,4	12,4	NaOH rasch zu Metallsalzlösung geben	25 °C

Tab. IV: Zusammensetzung der Probelösungen bei der Mikroemulsion

Probe	AOT (Ma.%)	ISO (Ma.%)	H ₂ O (Ma.%)
MZF Me 01 (Punkt B)	51	36	13
MZF Me 02 (Punkt D)	45	32	23
MZF Me 03 (Punkt E)	54	38	8

Tab. V: Versuchstabelle der mit Carbonatfällung angefertigten Proben

Probe	Rohstoffe	Fällungsmittel	Badtemperatur
MZF Cab 01	Fe ²⁺ -Acetat Mn ²⁺ -Acetat Zn ²⁺ -Acetat	(NH ₄) ₂ CO ₃	20 °C
MZF Cab 02	Fe ²⁺ -Acetat Mn ²⁺ -Acetat Zn ²⁺ -Acetat	(NH ₄) ₂ CO ₃	60 °C
MZF Cab 03	Fe ²⁺ -Acetat Mn ²⁺ -Acetat Zn ²⁺ -Acetat	neutralisiert mit NH ₄ OH, danach (NH ₄) ₂ CO ₃	60 °C
MZF Cab 04	Fe ²⁺ -Acetat Mn ²⁺ -Acetat Zn ²⁺ -Acetat	neutralisiert mit NH ₄ OH, danach (NH ₄) ₂ CO ₃	60 °C gekocht 90 °C/4h

Tab. VI: Versuchstabelle der mit Hydrolyse Methode angefertigten Proben

Probe	Rohstoffe	Lösungsmittel	Heiztemperatur/ Haltezeit
MZF Hyl 01	Fe ³⁺ -Nitrat Mn ²⁺ -Nitrat Zn ²⁺ -Nitrat	DEG	240 °C/ 30'
MZF Hyl 02	Fe ³⁺ -Nitrat Mn ²⁺ -Nitrat Zn ²⁺ -Nitrat	TREG	280 °C/ 30'

blau: veränderte Versuchsparameter zur Variation der Partikelmorphologie und –größe [Angermann 2009]

Thesen zur Dissertation

„Nasschemische Herstellung und Eigenschaften verlustarmer Mangan-Zink-Ferrite für Hochfrequenzanwendungen“

von André Angermann

1. In den letzten Jahren verursacht der fortschreitende Miniaturisierungstrend in der Elektronikindustrie eine ständig steigende Nachfrage nach immer kleineren und zugleich leistungsfähigeren, elektronischen Bauelementen.
2. MnZn-Ferrite sind keramische Bauteilkomponenten, die z.B. in Schaltnetzteilen (SMPS) zur Übertragung von Leistungen verwendet werden. Die Verringerung der Bauteilgeometrie erfordert Werkstoffqualitäten, die bei höheren Arbeitsfrequenzen, niedrige Gesamtverlustleistungen aufweisen. Die Gesamtverlustleistung P_V setzt sich aus Hysterse- (P_H), Wirbelstrom- (P_E) und Restverlusten (P_R) zusammen, wobei P_E und P_R bei hohen Frequenzen ($f \geq 500 \text{ kHz}$) enorm ansteigen.
3. Aus konventionell hergestellte Pulverqualitäten mit Partikelgrößen im Submikrometerbereich können keine verlustleistungsarme MnZn-Ferrite für den Hochfrequenzbereich erzeugt werden. Ausschließlich

die Verwendung von nanoskaligen Werkstoffen ermöglicht das Verfolgen dieser Zielstellung.

4. Verlustleistungsarme MnZn-Ferrite basieren auf einer definiert stöchiometrischen Zusammensetzung aus dem ternären System MnO-ZnO-Fe₂O₃.
5. Nanodisperse MnZn-Ferritpulver können durch nasschemische Syntheseverfahren generiert werden. Dabei konnte das Verfahren der Oxalatfällung als geeignetes Verfahren zur Herstellung von reaktiven MnZn-Ferriten identifiziert werden.
6. Durch thermische Zersetzung der Mischoxalate kann die Primärpartikelgröße und der Phasenbestand der Ferritpulver definiert eingestellt werden.
7. Eine optimierte Konzentration des Polymerbinders und die Variation des Pressdruckes beim Trockenpressen führt zu ringförmigen Grünkörpern hoher Dichte.
8. Der Sinterprozess unter Verwendung definierter Sauerstoffpartialdruckbedingungen (Atmosphärenparameter) beim Abkühlen, gemäß BLANKscher Gleichung, ermöglicht das kontrollierte Einstellen der Defekt- und Fe²⁺-konzentrationen im Spinellgitter. Entsprechend

der Stöchiometrie muss die Abkühlung innerhalb des Spinell-Stabilitätsgebiets im T-p_{O2}-Diagramm des MnZn-Ferrits erfolgen.

9. Durch die Optimierung der Konzentration der Basisdotierung (CaO und SiO₂) und der systematischen Variation der Sinterbedingungen wurde die Gesamtverlustleistung abgesenkt und eine angepasste Sinterführung definiert.
10. Weiterhin konnten durch den Einsatz von optimierten Mischdotierungen MnZn-Ferritkeramiken mit feinteilig homogener Mikrostruktur und hochohmigen Korngrenzen, bei niedrigen Sintertemperaturen, realisiert werden. Zum Einsatz kommen Dotierungen verschiedener Wirkmechanismen zur Minimierung der Gesamtverlustleistung.
11. Mit Hilfe von TEM Untersuchungen konnte eine Aussagen über die Anreicherung der Dotierungen an den Korngrenzen bzw. in den Körnern der Ferritkeramik qualitativ und semiquantitativ gemacht werden. Damit konnten Belege für die Wirkmechanismen der einzelnen Dotierungen gefunden werden.
12. Eine Trennung der Verlustleistung zeigt, dass die verwendeten Additive eine Absenkung der Wirbelstromverluste sowie der Restverluste bei hohen Frequenzen und kleinen magnetischen Feldstärken bewirken.

13. Die Minimumlage der Gesamtverlustleistung konnte gezielt in den Bereich der wirksamen Einsatztemperatur verschoben werden.
14. Durch die gezielte Gefügeoptimierung werden neuartige Werkstoffqualitäten von MnZn-Leistungsferriten auf internationalem Spitzenniveau erhalten.

